Untersuchung höherer Fraktionen eines Petroleumgasteers.

Friedrich Kunst.

Untersuchung höherer Fraktionen eines Petroleumgasteers.

Von der kgl. Technischen Hochschule zu München
zur Erlangung
der Würde eines **Doktors der technischen Wissenschaften**
(Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von
Friedrich Kunst
aus München.

LIBRARY

Referent:
Prof. Dr. G. Schultz

Korreferent:
Prof. Dr. W. Muthmann.

Tag der mündlichen Prüfung: **10. Mai 1906.**

München 1906.
Druck von L. Mössl (Inh. Fritz Vogfrieder) Klenzestrasse 34.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im organischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule begonnen und — nach Antritt einer Assistentenstelle — im anorganischen Laboratorium mit gütiger Erlaubnis des Herrn Professor Dr. W. Muthmann zu Ende geführt.

Herrn Professor Dr. G. Schultz möchte ich an dieser Stelle für die liebenswürdige Ueberlassung des Materials, für das stets bekundete rege Interesse und die wertvollen Ratschläge meinen ergebensten Dank aussprechen.

Vielen Dank schulde ich auch Herrn Privatdozenten Dr. G. Rohde, der mich stets in reichem Masse unterstützte.

Inhalts-Uebersicht.

	Seite
Einleitung	1
Aufarbeitung des Teers durch fraktionierte Destillation	3
Quantitative Ergebnisse der Destillationen und Verarbeitung der Destillate	15
Spezielle Untersuchung	
A) der aromatischen Kohlenwasserstoffe .	24
Dimethylnaphtaline und Acenaphten .	25
Phenanthren und Anthracen	42
B) der Nichtpikratöle (hauptsächlich Naphtene)	49

Einleitung.

Ausgangsmaterial vorliegender Arbeit war ein Petroleumgasteer aus der Gasfabrik in Kiew (Russland), von welchem der ehemalige Gasingenieur Herr V. Hjer 50 kg in liebenswürdiger Weise dem chemisch-technischen Laboratorium hiesiger Hochschule überlassen hatte. Nach mündlichen Mitteilungen des eben Genannten bezieht die Gasanstalt in Kiew eine Rohnaphta aus Grosny. Die Vergasung wird in den für Oelgasbereitung [1]) üblichen Apparaten vorgenommen; man erhält natürlich Gas, Teer und kohligen Rückstand. Wegen des hohen Kohlenstoffgehaltes wird in Kiew das Petroleumgas mit Steinkohlengas gemischt verwendet.

Die Naphta von Grosny war schon wiederholt Gegenstand eingehender Studien. Nachdem Markownikow und Oglobin [2]) nachgewiesen hatten, dass kaukasisches Erdöl verschiedenster Bohrstellen aromatische Kohlenwasserstoffe enthält, wobei die folgenden mit Hilfe ihrer Sulfosäuren sicher isoliert werden konnten: Benzol, Toluol, Isoxylol, Pseudocumol, Mesitylen sowie mehrere andere, höhere Benzolhomologe, weisen Konowalow und Plotnikowa [3]) darauf hin, dass sie speziell in der Naphta von Grosny in Fraktion 160—165° Mesitylen- ebenfalls als Sulfosäure- nachgewiesen haben. Endlich macht Markownikow [4]) darauf aufmerksam,

[1]) Vergl. Bolley, Handbuch der chemischen Technologie: Veith, Erdöl und seine Verarbeitung (1892) Seite 517—529, Lunge-Köhler Steinkohlenteer 4. Aufl. (1900) 124—135, Scheithauer, Fabrikation der Mineralöle (1895) XII. Kap. Seite 282—348.

[2]) Ber. 16. II. 1873 (1883) Ann. 234. 114 (1886).

[3]) C. Bl. 01. I 1002.

[4]) C. Bl. 02. II 1227.

dass der chemische Charakter der Naphta von Grosny gleich dem der von Baku sei, nur die relativen Mengenverhältnisse der Polymethylene sind verschieden. In der Fraktion —105° des Oels von Grosny fand er 3. 79 % Benzol, somit nach seinen eigenen früheren Arbeiten 6 mal mehr als im Bakuöl. In diesem Zusammenhange interessiert es auch, dass Charitschkoff[1]) in der folgenden Systematisierung für südrussische Naphta als eines der Typen das Erdöl von Grosny wählt. Er schlägt nämlich vor einzuteilen in:

I. Paraffinhaltige Naphta mit 4–5 % Paraffin; transkaspisch, aralokaspisches Becken. Specifisches Gewicht der Fraktion 270–310° nicht über 0,825; besitzt die chemischen Eigenschaften der Grenzkohlenwasserstoffe. Destillationsrückstand vaselinartig.

II. Vollkommen oder verhältnismässig frei von Paraffin; ciskaspisch-krimkaukasisches Becken, specifisches Gewicht der Fraktion 270—310 ca. 0.860.

a) Rückstand teerig, spec. Gew. über 0.94; Naphta von Grosny;

b) Rückstand ölig, spec. Gew. nicht über 0,91 Naphta von Baku.

---

[1]) C. Bl. 1897/II 213.

Aufarbeitung des Teers durch fraktionierte Destillation.

Der rohe Teer hatte eine Dichte von 0,970. Zwecks vorbereitender Aufarbeitung wurden in Gemeinschaft mit meinem Freunde W. Röhm 44,15 kg in 5 Chargen in dem von Würth[1]) angegebenen Apparat der Destillation unterworfen. Getrennt wurde in die Fraktionen —150°, 150—200°, 200—250°. Beim Erreichen des Punktes 250° wurde Wasserdampf, der bis zu dieser Temperatur überhitzt war, eingeleitet. Zuletzt gingen rotgefärbte, zähe Massen über, das Gemisch von Wasser und Teerdampf erreichte am Schlusse eine Temperatur von 320°, während der eingeleitete überhitzte Wasserdampf für sich allmählich bis 340° stieg. Der Rückstand im Kessel war jedesmal ein sprödes Pech. Die mit Wasserdampf übergegangenen Oele wurden von den 5 Chargen gemeinsam vom Wasser in grossen Flaschen absitzen gelassen und so schliesslich an solchen Oelen 19,4 kg = 43,9% gewonnen.

Nachdem eine Arbeitsteilung unbedingt notwendig geworden, fielen meinem Freunde W. Röhm die Oele vom Siedepunkt bis 260° zu, während ich jene eben genannten 19,4 kg mit Wasserdampf übergegangenen Produkte zu bearbeiten übernahm. Aus meinem Anteil wurden noch die Vorläufe bis zur Siedepunktgrenze 260° entnommen, um mit Röhms Fraktionen vereinigt zu werden. Die Grenze von 260° wurde schliesslich deshalb gewählt, weil sie sich in eine Unterteilung in Fraktionen von 20 zu 20° einpasste, deren letzte also die von 240—260° war.

[1]) Preisgekrönte Dissertation, München, (1904) Seite 91—93.

Wenn nun bei den folgenden Fraktionierungsarbeiten sämtliche Destillationen im Vakuum vorgenommen wurden, so waren dabei verschiedene Ueberlegungen massgebend.

Es ist schon lange bekannt, dass hochsiedende Oele bei Destillation unter gewöhnlichem Druck ganz erhebliche Zersetzungen erleiden. Köhler [1]) beobachtete beispielsweise in einem Falle die Bildung von Anthracen und zieht daraus den Schluss (in Uebereinstimmung mit anderen Chemikern [2]), dass die Hauptmenge des Anthracens im Steinkohlenteer während der Destillation gebildet wird, nachdem man auch von anderer Seite die Ausbeuten an Anthracen je nach Art der Feuerung der Destillationsblasen verschieden fand.

Engler und Jezioranski [3]) unterwarfen eine Petroleumfraktion, die aus galizischem Rohpetroleum nach Abtreiben der bis 200° siedenden Bestandteile resultierte, der Destillation und nachfolgenden Rektifikation, sowohl bei gewöhnlichem Druck als auch im Vakuum bei 24—30 mm. Am auffallendsten prägen sich die betreffenden Verhältnisse aus in der Fraktion 9, der letzten, welche die Autoren in ihrer Tabelle (auf Seite 2912) anführen. Bei 24—30 mm sind die Siedegrenzen der Destillation 280—312°, die der nachfolgenden Rektifikation 272—313°, also eine ganz geringe Aenderung. Dieselbe Fraktion ging bei gewöhnlichem Druck zwischen 330°—340° über, bei der Rektifikation waren die Grenzen 82°—389°! Bei dieser 2. Destillation gingen zudem bis zum Siedebeginn der ersten Destillation, bezw. in diesem Falle bis 200° 30 % über. Es fand also eine ganz bedeutende „Absplitterung leichter Kohlenwasserstoffe“ statt. Auch die Technik bedient sich seit längerem mit Vorteil der Vakuumdestillation, hauptsächlich auch wegen der oft beobachteten Zersetzungen bei Destillation unter gewöhnlichem Druck. „Bei gewöhnlicher Destillation . . . . . geht eine sekundäre Zersetzung der schon gebildeten Kohlenwasserstoffe vor sich, hochsiedende werden in niedrigsiedende, feste in flüssige verwandelt, unter Abscheidung von Koks. . . . . .

[1]) Ber. 18. I 859 (1885).
[2]) z. B. K. E. Schulze Ann. 227, 143.
[3]) Ber. 30. III 2911 (1897).

. . . . Bei der Vakuumdestillation werden diese Uebelstände vermieden. (Scheithauer, loc. cit. Seite 106.)

Die bei der Fraktionierung mit Wasserdampf übergegangenen Oele, deren Siedebeginn schliesslich unter gewöhnlichem Druck bei 260° lag, wurden im Vakuum aus einem Kupferkessel destilliert. Es kamen noch dazu ungefähr 5—6 kg Oele, welche aus Röhm's Fraktionen bei deren Rektifikation abfielen. Die Summe der verarbeiteten Oele war also ca. 25 kg. Die ausnutzbare Kapacität des Kessels war etwa $4^1/_2$ kg, er war also kleiner, als der für die erste Aufarbeitung benützte, der nahezu 10 kg fasste. An das seitliche Rohr des Helmes war mittels einer Korkverbindung ein kurzer Liebigscher Kühler angeschlossen, welcher seinerseits mit einer Lothar Meyer'schen Vorlage in Verbindung gebracht wurde. Die Evakuierung geschah durch zwei parallel geschaltete Wasserstrahlpumpen aus Glas. Zwischen Pumpen und Vorlage befand sich das abgekürzte Manometer; der Druck schwankte um ein Geringes über oder unter 12 mm Quecksilbersäule.

Fraktioniert wurde in der Weise, dass nach Siedepunktsintervallen von 20° abgeschieden wurde. Die Destillation begann bei 115° (unter gewöhnlichem Druck 260°).

Zunächst wurden in mehreren Portionen — entsprechend der im Vorausgegangenen angegebenen Fassungskraft des Kessels — die bis 200° siedenden Anteile entnommen und schliesslich aus den hiebei erhaltenen Destillationsrückständen noch die Fraktionen bis zur Grenze 260° (12 mm Druck) destilliert. Die über diesem Siedepunkt liegenden Oele machen noch einen grossen Bestandteil (5,84 kg — 13,4 % des Rohteers) aus.

Die quantitativen Ergebnisse dieser zweiten Fraktionierung werden — im Interesse des Zusammenhangs — im nächsten Abschnitt angeführt.

In erster Linie hatte ich mir das Ziel gesteckt, die Oele der Siedegrenzen 260° bis etwa 380° näher zu untersuchen, also die Fraktionen herauszugreifen, die bei 12 mm Druck etwa zwischen 130° und 200° übergehen. Zu diesem Zwecke wurden die vorher erzielten Fraktionen 115—140°,

140—160°, 160—180°, 180—200° und 200—220°, nachdem sie von Phenolen, Säuren und Basen befreit waren, noch zweimal einer Destillation von 5 zu 5° unterworfen. Zwischen beiden Destillationen — also der dritten und der vierten — wurden die Oele einer Kälte von —15° ausgesetzt und dabei von Fraktion 165 (12 mm Druck) — 170° (12 mm Druck) ab Ausscheidungen an festen Kohlenwasserstoffen erhalten. Diese festen Produkte wurden von den begleitenden Oelen durch Filtration getrennt und von den letzten Oelanteilen so gut wie möglich durch Abpressen befreit.

An dieser Stelle mag eine eingehendere Beschreibung der zu der 3. u. 4. Destillation benützten Apparatur Platz finden. In seiner bereits erwähnten, preisgekrönten Dissertation gibt Würth auf Seite 95 einen von ihm zusammengestellten Apparat zur Destillation hochsiedender Oele im luftverdünnten Raume an. Sein Apparat kann als ein modificierter Claisen'scher Kolben bezeichnet werden, dessen seitliches vertikales Rohr, welches das Abflussrohr des Dampfes trägt, im Verhältnis zum Mittelstück, das zum Einführen der Kapillaren benützt wird, stark verlängert ist, um zu einem Destillationsaufsatz Young-Thomas'schen Prinzips ausgebildet zu werden. In der Grundidee behielt ich diese Zusammenstellung bei, an Stelle des Glaskolbens benützte ich aber einen kleinen Kupferkessel, mit zwei Tuben; seine Form mag aus beiliegender Abbildung [1]) ersehen werden. Der Kessel, bestehend aus einem Unterteil und einem Helm, beide mit 6 Schrauben an einem Flanschring miteinander verbindbar, fasst ungefähr 700 ccm Oel. Zur Dichtung wurde ein Asbestring zwischen den Flanschen verwendet. Durch den rechten Tubus wurde die Kapillare Ka eingeführt, durch die ich, um die heissen Oele vor Oxydation zu schützen, Kohlensäure einströmen liess, welch letztere einem Kipp'schen Apparat entnommen war. In den linken Tubus wurde der Destillationsaufsatz D eingesetzt und zwar vermittelst eines Korkstopfens. In die Röhre D, deren innerer Durchmesser 1,7 cm und deren Länge 41 cm betrug, waren 5 Drahtnetze in Abständen

[1]) siehe Seite 10.

von je 5,8 cm eingeführt, die durch eine mittlere Oeffnung U förmig gebogene Röhrchen trugen. Young und Thomas [1]) welche diese Anordnung angegeben, haben die Drahtnetze auf Einschnürungen der Röhre sitzen lassen [2]), sie können also die Netzchen aus dem Rohr, sei es etwa zur Reinigung, nicht entfernen. Ich verband die Netze N mit 2 diametral gegenüberstehenden starken Kupferdrähten, die ich oben zu einem Bügel zusammenbog. Der Durchmesser der Netzchen, die übrigens aus Kupfer waren, während Young und Thomas solche aus Platin wählten, wurde etwas grösser als das Glasrohr genommen und ihr Rand nach aufwärts gebogen, so dass sie sich durch ihre Federkraft an die Wand anpressten, aber immerhin verschiebbar blieben. Die U förmigen Röhrchen entsprachen in der Form den von den beiden genannten Autoren angegebenen. Die Wirkung des Aufsatzes beruht darauf, dass sich an den Netzchen Dämpfe condensieren; die nachfolgenden Dämpfe müssen diese Flüssigkeitsschichten durchdringen und geben dabei höhersiedende Bestandteile ab, während durch die Abflussröhrchen die Condensate nach unten abgeführt werden. Young und Thomas haben ihren Destillationsaufsatz verwendet, um eine Mischung von 200 gr Benzol und 200 gr Toluol zu fraktionieren; ihre Höchsttemperatur war 110,9°. Hat man bei höheren Temperaturen zu arbeiten, so würde ein solcher Destillieraufsatz lediglich als Rückflusskühler wirken. Sorgt man aber für gute Wärmeisolation, so wird auch bei höheren Temperaturen eine rationelle fraktionierende Wirkung erzielt. Würth suchte eine solche Isolation dadurch zu erreichen, dass er über das Aufsatzrohr einen Hohlcylinder schob, der mit einer Quecksilberluftpumpe evakuiert war, also im Prinzip wie die bekannten Dewar'schen Kolben wirken sollte. Ich bin nun der Meinung, dass die bekannt vorzügliche Isolierung durch ein Vakuum zum grossen Teil beeinträchtigt wird durch die Schicht Luft, (von Atmosphärendruck!) die zwischen evakuiertem Mantel und De-

---

[1]) Chem. News 1895 No. 1846, Bd. 71 S. 177.

[2]) Abbildung siehe Referat im Centralblatt 1895 I. 1049.

tillationsrohr liegt. Wird überdies der Mantel an das Rohr nicht gut gedichtet, so wäre es nicht undenkbar, dass sich in dem Zwischenraum beider ein — nach bekannten physikalischen Gesetzen — aufwärts gerichteter Luftstrom ausbildet, der natürlich kühlend wirken müsste. Ich hielt es daher für besser, das Aufsatzrohr direkt mit einem weiten Glascylinder M zu umgeben, beide durch Kork verbunden Durch eine Zweigleitung Z war diese isolierende Zwischenschicht mit dem luftverdünnten Raum des ganzen Systems in Verbindung gebracht. Es war damit nicht nur eine gute Isolierung nach aussen erreicht, sondern auch das Volumen des zu evakuierenden Systems vergrössert. Krafft[1]) gibt zuerst an, dass durch Einschalten solcher Räume der Gang der Destillation nahezu vollkommen reguliert wird, dass man also geradezu von einem „Vakuumreservoir" sprechen könne. In einer späteren Arbeit[2]) gibt er eine Abbildung der von ihm getroffenen Anordnung[3]). Die Verbindung von Glasmantel mit Destillationsrohr war durch Korke hergestellt. Bei der Weite des Mantels (4,1 cm) ist es ausgeschlossen, tadellose Korke zu finden, man muss immer zu den im Handel befindlichen, mit grossen Rissen durchzogenen, greifen. Man hilft sich gewöhnlich damit, durch Collodium eine vakuumdichte Schicht herzustellen, allein höheren Temperaturen hält Collodium nicht stand. Ein ausgezeichnetes Mittel fand ich in Linoleumkitt, der sich schon früher im hiesigen elektrochemischen Laboratorium für Dichtungen, welche hohen Temperaturen ausgesetzt sind, vorzüglich bewährte. Der Linoleumkitt des Handels hat Honigkonsistenz, er lässt sich mit Alkohol vermischen und so beliebig verdünnen; mit einer solchen alkoholischen Lösung lassen sich die zu dichtenden Stellen mittels eines Pinsels überstreichen. Hat der Kitt Zeit, genügend zu trocknen — etwa über Nacht — so bildet sich eine harte, gleichmässige Schicht, die sich zwar beim Erhitzen stark

[1]) Ber. 15. 1693 (1882).

[2]) Ber. 22. 819 (1889) Figur Seite 820!

[3]) vgl. Anschütz „Destillation unter vermindertem Luftdruck" Seite 18 (II. Aufl.)

bräunt, immerhin aber vakuumdicht bleibt. So war auch der Asbestring an der Dichtung des Kessels aussen mit einem solchen Ueberzug versehen worden; nachdem mit dem Thermometer im Dampf Temperaturen von 260° erreicht wurden, kann an der Dichtungsstelle des Kessels auf eine Temperatur von mindestens 400° geschätzt werden, der also der Kitt an dieser Stelle stand hielt.

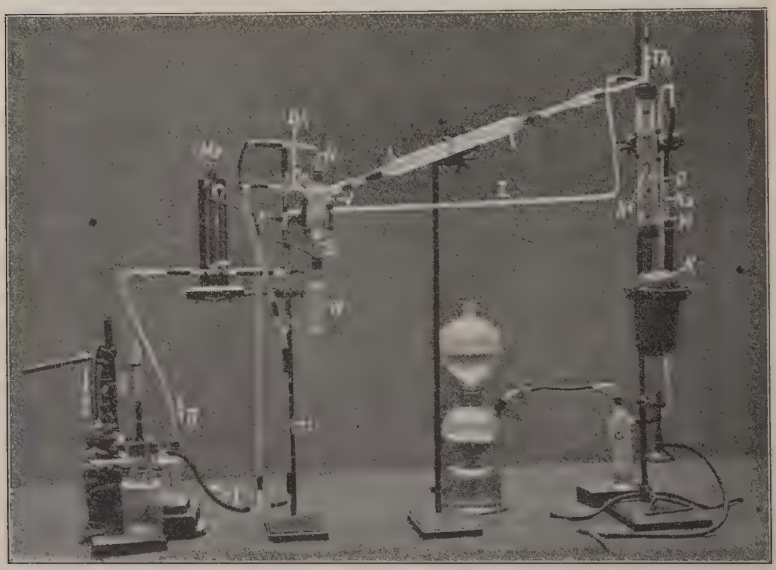
Der Vakuummantel war nach aussen gegen Wärmeverluste durch ein um ihn gelegtes blankes Messingblech, das wiederum mit einem Asbestbelag umgeben war, geschützt. In dieser Umhüllung — mit horizontalen Drahtwindungen festgehalten — war in der ganzen vertikalen Ausdehnung ein etwa $^1/_2$ cm breiter Spalt gelassen, um den Gang der Destillation in den Netzchen beobachten zu können. In der Figur ist begreiflicherweise die Umhüllung fortgelassen, ebenso auch eine Isolierung des Kessels durch ein Babo'sches Luftbad, welches mit einem Asbestcylinder umgeben war[1]) so dass der Kessel nach allen Seiten vor Wärmeverlusten geschützt wurde.

An das Rohr des Destillationsaufsatzes schliesst sich an ein Glasrohr mit Ableitungsstück für den Dampf, es nimmt zugleich das Thermometer auf. Verwendet wurden sogenannte verkürzte Thermometer (Th. in der Figur) nach Anschütz. Zwischen Dampfableitungsrohr und Meyer'scher Vakuumvorlage befindet sich ein kurzer Liebig'scher Kühler. Der Gang der Destillation war so langsam, dass es bei den ohnehin hochsiedenden Oelen keiner Kühlung bedurfte, der „Kühler" hatte vielmehr den Zweck, bei den höheren Fraktionen sich bildende Abscheidungen fester Kohlenwasserstoffe mittels eines durch den Kühlermantel geschickten Dampfstroms zum Schmelzen zu bringen. Der Dampf wurde einer Blase entnommen, wie sie im Laboratorium zur Wasserdampfdestillation gebräuchlich ist. Das Kühlrohr endlich mündet in die Meyer'sche Vorlage. Es ist zum

---

[1]) Diese Improvisation kommt wohl in der Wirkung einem Bredt'schen Luftbad gleich (vgl. Anschütz „Destillation unter vermindertem Luftdruck" 2. Aufl. Seite 25.)

Verständnis des Folgenden nötig, kurz auf die Einrichtung dieser Vorrichtung einzugehen. Das Wesentlichste am Meyer'schen Apparat ist der Schliff S; er ist während der Destillation gelüftet, so dass die Destillate von V nach W tropfen können. Während des Ganges der Operation sind natürlich beide Dreiweghähne (Dr_1 u. Dr_2) so gestellt, dass die Gefässe mit der Pumpe communicieren Soll nun eine Fraktion entnommen werden, so wird das Glasrohr R, das an seinem unteren Ende konisch zuläuft und dessen konische



Aussenfläche den Schliff S bildet, vertikal abwärts geschoben: die Verbindung von V und W ist aufgehoben. Man dreht sodann den Dreiweghahn Dr_1 so, dass W mit der äusseren Luft communiciert, worauf das Gefäss W abgenommen werden kann. Nach seiner Entleerung und Wiederanfügung ist der Hahn Dr_1 in seine erste Lage zu bringen, und es kann der Schliff S wieder durch Aufwärtsschieben geöffnet werden. L. Meyer [1]) verband beide Hähne mit einem Gabelrohr und bediente sich einer Pumpe.

[1]) Ber. 20. I. 1833 Fig. Seite 1834 (1887).

Bei meinen ersten Arbeiten benützte ich die von Meyer angegebene und eben beschriebene Anordnung. Ich beobachtete bei jedesmaligem Wechsel des Gefässes W, oder genauer beim jedesmaligen Wiederevakuieren von W eine empfindliche Störung. Es hörte nämlich sehr oft bei dieser Gelegenheit — auch beim langsamen Zurückdrehen von Dr_1 — die Destillation auf; da gleichzeitig die Flamme unter dem Kessel weiterbrannte, genügten ein paar Augenblicke der Unterbrechung, um durch Ueberhitzung ein stürmisches Wiederbeginnen der Destillation hervorzurufen, wobei nicht selten Teile des Inhalts des Kessels durch Destillationsaufsatz und Kühler in die Vorlage geschleudert wurden. Es gelang, auf verhältnismässig einfache Weise diesem Uebelstand abzuhelfen. Ich nahm nämlich zwei Pumpen in Betrieb: Zwischen Vorlage und den beiden Pumpen werden die zwei Leitungen verbunden, in der Verbindungsstrecke befindet sich der Hahn H; er stellt für gewöhnlich die Kommunikation her. Die erste Phase des Auswechselns ist die gleiche, wie bei der ursprünglichen Meyer'schen Anordnung. Soll nun das entleerte Gefäss W, das jetzt unter Luftdruck steht, dem evakuierten System wieder eingefügt werden, so wird Hahn H geschlossen, Dreiweghahn Dr_1 mit Pumpe No. 1 verbunden und sobald das für das vollständige Vakuum charakteristische scharfe Geräusch der Wasserstrahlpumpen wieder eingetreten ist, durch Verbringen des Hahnes H in seine ursprüngliche Lage die Verbindung der zwei Leitungen wieder hergestellt. Während der Zeit der Unterbrechung die Verbindung wird die Evakuierung der Apparatur von Pumpe II allein besorgt. Der Vorteil der von mir gewählten Anordnung liegt darin, dass das Gefäss W also nie unter Atmosphärendruck wieder mit dem System verbunden wird, was zur Folge hat, dass die vorher geschilderten unliebsamen Unterbrechungen vermieden werden.

Wie aus der Figur ersichtlich, wurde das verkürzte Manometer Mr vor die Pumpe II geschaltet. Die beiden Woulff'schen Flaschen dienen in bekannter Weise zum Schutz vor Wasser aus den Pumpen, die eine der beiden, nämlich

die der Pumpe I vorgelegte, ist als Druckregulator ausgebildet. Die im Prinzip genau gleiche Vorrichtung hat in seiner bereits erwähnten Abhandlung Krafft[1]) beschrieben. Der mittlere Tubus trägt einen Glashahn, mit welchem durch einen dickwandigen Kautschukschlauch eine Kapillare verbunden ist. Zum Schutze gegen den Staub wurde ein Reagensglas über diese Kapillare gesetzt. Durch sie kann wenn der Druck unter die gewünschte Grenze geht, Luft eingelassen werden; der Quetschhahn über dem Schlauch gestattet in Verbindung mit dem Glashahn die genaueste Einstellung des Druckes. Weil aus der Figur ersichtlich, mag nebenbei erwähnt werden, dass die beiden Pumpen mit mehrfachen Lagen Filz umhüllt wurden, um das starke Geräusch zu dämpfen.

Mit einigen Worten muss ich mich noch mit der Geschwindigkeit der Destillation beschäftigen. In Anweisungen für technische „Siedeanalysen" findet man immer grossen Wert auf die Destillationsgeschwindigkeit gelegt. Bei Angaben solcher Analysen wird sehr häufig die Tropfenzahl pro Sekunde angegeben. Die in der Technik schon lange erkannte Bedeutung dieses Faktors bei den Siedeanalysen findet durch genaue Untersuchungen Youngs ihre volle Bestätigung. In einer für jeden, der sich mit fraktionierter Destillation zu befassen hat, äusserst wichtigen Arbeit gibt Young[2]) einschlägige Resultate, erhalten mit einer Mischung gleicher Teile Benzol und Toluol im Gesamtgewicht von 50 gr, an. Er destilliert aus einem Kolben, der mit einem Young-Thomas Aufsatz verbunden ist (sein in diesem Falle angewendeter Aufsatz hatte 3 Einschnürungen, vergl. die schon citierte Abhandlung, Fig. C. Bl. 1895 I 1049); bestimmt wird die Menge Destillat, welche je innerhalb des Intervalls von 3°, beginnend von 80,2° bis zum Erreichen des Siedepunktes des Toluols (110,9°) übergehen. Für die Wirksamkeit der Destillation geben insbesondere Aufschluss einerseits die Menge Destillat, welche unterhalb der Mittel-

---

[1]) Ber. 22. 819.

[2]) S. Young, Journ. of. Chemical Society 75. II. (1899) 683.

temperatur — hier 95,6° — übergeht, andrerseits die Menge des Rückstands, welche beim Erreichen des Siedepunktes von Toluol im Kolben zurückbleibt. Bei den Young'schen Versuchen machten die Destillate unter 95,6° 49,6 %, 49,5 % und 51,2 % aus, je nachdem 30, 60 oder 120 Tropfen pro Sekunde an Destillat erzielt wurden. Noch deutlicher zeigt sich der Einfluss der Geschwindigkeit bezüglich des Rückstandes über 110,9° — er kann geradezu als reines Toluol angesprochen werden. Bei den drei Versuchen waren die Mengen in Prozenten ausgedrückt 19,5, 15,9 und 7,6. Was den letzten Versuch betrifft, so betont Young, dass sich die 7,6 % bei nachfolgender Rektifikation nicht einmal als reines Toluol erwiesen. Es geht also aus diesen Versuchen hervor, dass bei der fraktionierten Destillation die Geschwindigkeit so gering als nur möglich zu wählen ist. Bei meinen Arbeiten schien es am angemessensten, den Gang des Siedens so zu leiten, dass pro Sekunde ein Tropfen überging. Es ist bekannt, dass die Destillation im Vakuum schwieriger zu dirigieren ist, als jene bei gewöhnlichem Luftdruck. Es musste in meinem Falle um so mehr nötig sein, auf gleichmässige Geschwindigkeit Wert zu legen, als oft — bei der dritten Destillation — 2—3 kg einer Ausgangsfraktion in weitere Fraktionen in mehreren Kesselfüllungen zu unterteilen waren. Soll die Fraktionierung überhaupt einen Wert haben, so müssen natürlich die nacheinander erfolgenden Rektifikationen mehrerer Chargen unter sich gleichwertig sein.

Eine unangenehme Begleiterscheinung der Vakuumdestillation ist die oft eintretende Schaumbildung, die wie mir scheint, durch die Netze des Young-Thomas-Aufsatzes noch begünstigt wird. Sie erfolgt nicht, wenn die Abflussröhrchen gefüllt sind und damit der Rückfluss der Condensate glatt von statten geht. Es ist Sache der Aufmerksamkeit des Experimentators, die Destillation im Anfange durch Mässigung der Geschwindigkeit so zu leiten, dass Röhrchen um Röhrchen sich füllt. In vielen Fällen ist es möglich, die Füllung bei Störung des Abflusses zu erreichen, indem man stossweise durch die Dreiweghähne der Meyer'schen

Vorlage Luft eintreten lässt, wodurch die zwischen den Netzen angesammelten Flüssigkeitsmengen in die Röhrchen gedrückt werden. Die Temperaturangaben werden bei starker Schaumbildung viel zu niedrig, es ist unbedingt nötig, dass das Thermometer nur von Dampf umspült wird. In einem Fall konnte eine solche irreführende Thermometerangabe dadurch erkannt werden, dass sich aus einer bei angeblich 150° resultierenden Fraktion reichlich Anthracen und Phenanthren ausschied, während bei regelmässigem Gang eine solche Ausscheidung erst aus Fraktionen über der Grenze 170° erfolgte.

War dieser Abschnitt in erster Linie der Beschreibung der Apparate gewidmet, so mögen im Folgenden die quantitativen Ergebnisse eingehender besprochen werden.

Quantitative Ergebnisse der Destillationen und Verarbeitung der Destillate.

Es war an früherer Stelle, wo die Rede von der allerersten Verarbeitung des rohen Teeres war, schon angeführt worden, dass die Ausgangsöle, d. h im Wesentlichen jene mit Wasserdampf übergetriebenen hochsiedenden Anteile, zur eingehenderen Verarbeitung zunächst einer fraktionierten Destillation in Intervallen von 20° unterworfen wurden und zwar bei 12 mm Druck. Wenn im Folgenden zahlenmässig die Resultate dieser Fraktionierungen angegeben werden, darf ich darauf hinweisen, dass natürlich solche Zahlenreihen nicht im gleichen Sinne gedeutet werden dürfen, wie es bei Oelen niederer Siedepunkte der Fall ist, bei Oelen also, die in viel geringerem Masse der Zersetzung unterliegen, als es bei den von mir bearbeiteten Anteilen der Fall ist. Wenn ich auch, wie im vorigen Abschnitt mehrfach betont, bemüht war, alle schädigenden Einflüsse auszuschliessen, vor allem von Anfang an mich der Destillation im luftverdünnten Raume bediente, so konnte doch bei allen Operationen eine verhältnismässig starke Zersetzung konstatiert werden. Als Destillationsrückstände blieben in den Kesseln stets starkverkohlte, dickflüssige Massen, die selbstverständlich immer entfernt wurden und auf deren Untersuchung, da sie natürlich sekundäre Zersetzungsprodukte darstellten, verzichtet wurde. Immerhin können aber die Mengen der einzelnen Unterfraktionen ein wenigstens annäherndes Bild von der quantitativen Zusammensetzung geben, da ja beständig dieselben Arbeitsbedingungen eingehalten wurden, also der relative Anteil der zersetzten Oele ziemlich sich in gleicher Höhe halten wird.

25 kg schweres Oel von der Dichte 0,948 lieferten die folgenden Mengen an Destillaten der angegebenen Siedepunkte.

Siedepunkt	Gewicht	Dichte (15°)
115—140°	2629 gr	0.930
140—160°	2525 „	0.926
160—180°	2234 „	0.930
180—200°	5726 „	0.933
200—220°	2561 „	0.963
220—240°	2445 „	0.973
240—260°	875 „	
Summa der Destillate	18.995 gr	

Bezüglich der auffallend geringen Menge der Fraktion 240—260 ist zu sagen, dass sie auch nicht den ganzen Anteil der Oele innerhalb dieser Siedegrenzen darstellt, weil zum Schlusse die Destillation äusserst unregelmässig wurde, da sich diese hohen Siedetemperaturen im grossen Kessel mit etwa $4^1/_2$ kg Fasskraft schwer erreichen liessen. Wäre es auf diese letzte Fraktion angekommen, so hätte man die erhaltenen Destillationsrückstände aus dem kleineren später verwendeten Kessel destillieren müssen. Da ich mich aber auf die Fraktionen 115—220 beschränken musste, konnte diese Berichtigung der letzten Fraktion unterlassen werden.

Des weiteren fällt sofort die grosse Anreicherung zwischen 180—200° auf, die Menge dieser Fraktion übertrifft die der anderen um mehr als das Doppelte. Es war dieser Teil auch dadurch bemerkenswert, dass sich beim Stehen eine Ausscheidung festen Kohlenwasserstoffes bildete. Durch Abfiltrieren von dem Oel getrennt, wurden von diesem festen Körper 36 gr gewonnen. Beim Versuch den Körper zu lösen, wies schon die Schwerlöslichkeit in Alkohol auf Anthracen hin. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Toluol wurde die Konstanz des Schmelzpunktes —217° · erreicht, es lag also tatsächlich Anthracen vor. Es krystallisierte aus letzterem Lösungsmittel in den bekannten charakteristischen Blättchen. Mit Chromsäure und Eisessig entstand dementsprechend Anthrachinon vom

Schmelzpunkt 278°. Zur weiteren Orientierung wurde ein Teil der rohen Ausscheidung nach der Luck'schen Methode auf Anthrachinon verarbeitet und dabei aus 1,0077 gr Rohantharcen 0,7491 Anthrachinon erhalten, was also einem Gehalt von 64% Anthracen entspricht.

Ehe die Fraktionen 115—140, 140—160, 160—180, 180—200 und 200—220° einer weiteren Destillation unterworfen wurden, befreite ich dieselben von Säuren, Phenolen, und Basen. Es geschah dies, indem die Oele zunächst zur Entfernung von Phenolen und Säuren je zweimal mit mit einem Zehntel ihres Gewichtes an 10% KOH-lösung geschüttelt wurden. Verwendet wurde hiezu ein grosser Scheidetrichter von 2 l Inhalt, der auf einen Dreifuss gesetzt und durch dessen oberen Tubus ein Wittscher Rührer geführt wurde. Nach mehrstündigem Rühren wurde Lauge und Oel getrennt, sodann mit Wasser gewaschen und endlich mit verdünnter Schwefelsäure von der Dichte 1.06 (= 10% $H_2 SO_4$ Gehalt), die Basen durch ebenfalls zweimaliges Behandeln mit je 10% Säure entfernt. Die Oele wurden hierauf mit Wasser gewaschen und zum Trocknen mit entwässertem Glaubersalz gerührt (verwendet jeweils pro 100 gr Oel 1 gr Salz). Wurden die alkalischen Waschlaugen mit Kohlensäure gesättigt, so fielen in allen Portionen Phenole aus; Proben der mit Aether von den Phenolen befreiten Laugen liessen in allen Fällen beim Versetzen mit Schwefelsäure Teersäuren ausfallen, allerdings erhielt ich in Summe nur wenige Gramme Phenole und Säuren. Durch Fällen mit Kaliumhydroxyd waren ferner in allen Fraktionen aus den Schwefelsäure-Waschwässern Basen vom Geruch des Chinolins zu fällen. Entsprechend dem äusserst geringen Stickstoffgehalt der kaukasischen Erdöle waren auch nur geringe Basenmengen nachweisbar. Die nach dem eben beschriebenen Waschverfahren resultierenden Oele waren tiefdunkelrot durchsichtig, am oberen Flüssigkeitsrand zeigte sich blaue Fluorescenz. Die Dichte der Oele nahm beim Waschen ab, jedoch betrugen die Differenzen in den betreffenden Werten nur Einheiten der dritten Decimale, z. B. war die Dichte der Fraktion

115—140° (12 mm) von 0.930 auf 0.928, jene der Fraktion 140—160° (12 mm) von 0.926 auf 0.922 gesunken, was mit der Tatsache in Einklang steht, dass nur ganz geringe Mengen saurer und basischer Körper gefunden werden.

Bei Rektifikation dieser Oele innerhalb der engeren Intervalle von 5 zu 5° ergaben sich durchwegs hellgefärbte (gelbe), durchsichtige Destillate. Sie wurden alle der starken Winterkälte der ersten Januartage des Jahres 1905 ausgesetzt und dabei von Fraktion 165—170° ab bis zur letzten Fraktion (195—200°) feste Ausscheidungen erhalten. Die Resultate der näheren Untersuchung dieser festen Kohlenwasserstoffe glaubte ich am besten gelegentlich der Angaben über die prikatbildenden Kohlenwasserstoffe bringen zu sollen, da sich qualitativ diese festen Ausscheidungen identisch erwiesen mit den eben genannten Kohlenwasserstoffen derselben Fraktionen. Hier darf ich erwähnen, dass diese festen Kohlenwasserstoffe sich in den begleitenden Oelen, die nicht aromatischer Natur sind, äusserst leicht lösen, dass also die durch Kälte bewirkten Ausscheidungen sehr rasch filtriert werden mussten. Durch Pressen auf der Nutsche und durch Streichen auf Tonteller wurden so gut als möglich die anhaftenden Oele entfernt. Schliesslich wurden diese Fraktionen, also die Filtrate von den Ausscheidungen, einer nochmaligen und letzten Destillation unterworfen, wesentliche Siedepunktsverschiebungen fanden nicht mehr statt; es war also bei den mir zu Gebote stehenden Gewichtsmengen die praktische Grenze der Anwendbarkeit der fraktionierenden Destillation erreicht und es schien geboten, nach einem anderen Mittel der Trennung zu suchen.

Das rationellste Verfahren bestand jedenfalls darin, zunächst die pikratbildenden Kohlenwasserstoffe aus den Oelen abzuscheiden. Es gründet sich diese Methode auf die Eigenschaft vieler aromatischer Kohlenwasserstoffe, mit Pikrinsäure Doppelverbindungen zu liefern, die auf ein Molekül Pikrinsäure ein Molekül Kohlenwasserstoff enthalten.

Die erste Beobachtung solcher Additionsprodukte rührt von Fritzsche[1]) her, der bereits Benzol,- Naphtalin und Anthracenpikrat herstellte. In der Folge bediente sich Berthelot[2]) in umfangreicher Weise der Pikratmethode und äussert sich eingehend über Darstellung und Eigenschaften der Pikrate, sowie über Trennung von Kohlenwasserstoffen mittels ihrer Pikrinsäureverbindungen. Auch später hat man oft mit Vorteil zu dieser Methode gegriffen. Bietet sie schon grossen Nutzen da, wo es sich darum handelt, aus Steinkohlenteerölen bestimmte Kohlenwasserstoffe abzuscheiden, so ist sie im vorliegendem Falle besonders wertvoll. Im untersuchten Petroleumgasteer sind die Petroleumkohlenwasserstoffe gegenüber den aromatischen Kohlenwasserstoffen im Uebergewicht, zudem ist die Löslichkeit dieser letzteren, wie es sich speziell für Acenaphten, Phenanthren und Anthracen herausstellte, eine nicht unbeträchtliche. Beide Momente bedingen in gleicher Weise, dass durch fraktionierte Destillation und gleichzeitiges jedesmaliges Ausfrieren eine vollständige Trennung nicht erreicht werden kann. Am wertvollsten endlich muss sich das Operieren mit Pikrinsäure da erweisen, wo flüssige aromatische Kohlenwasserstoffe von den begleitenden Oelen zu trennen sind. Dieser Fall lag vor in meinen ersten Fraktionen, in welchen 25—45 % Dimethylnaphtalin enthalten waren. Für solche Fälle haben wir überhaupt ausser der Pikratmethode bis jetzt nur eine praktisch ausführbare Methode, nämlich die, aus den betreffenden Oelen durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure die aromatischen Kohlenwasserstoffe in Form ihrer Sulfosäuren zu binden und aus diesen Sulfosäuren die Kohlenwasserstoffe mit verdünnter Salzsäure unter Druck oder durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf wieder abzuspalten — ein Weg, der von Markownikow und Oglobin[3]) beschritten wurde, als sie in den niederen Erdölfraktionen (Bakuöl) Benzol und seine Homologen nachwiesen, den auch Tam-

[1]) Auszug aus Petersburg. Akad. Bull. XVI. 150 (1857) Ann. 109/247.
[2]) C. Bl. 1867. 817—823; Bull. VII. 30. 1867.
[3]) Ber. 16. II. 1873 (1883).

mann [1]) beging, als er in höheren Erdölfraktionen Polymethylnaphtaline nachwies.

Was in meinem speziellen Fall die Anwendung der Pikratmethode anlangt, wurde durchgehend so verfahren, dass die betreffende Fraktion mit der Hälfte ihres Gewichts an 96% Alkohol — worin die Oele übrigens nur in der Hitze (bei Siedetemperatur des Alkohols) löslich waren — versetzt und Pikrinsäure so lange in Portionen zugegeben wurde, bis im mikroskopischen Bild neben nadelförmigem, gelb bis rotem Pikrat die charakteristischen, fast farblosen, farrenkrautähnlich angeordneten Krystalle der freien Pikrinsäure auftraten. Von den mittleren Fraktionen ab, wo man sich also dem Gebiet des Phenanthrens und Anthracens näherte, musste mit grösserem Ueberschuss an Pikrinsäure gearbeitet werden, um eine vollständige Fällung zu erzielen. Von Phenanthren und von Anthracen ist nämlich bekannt, dass sie sich nur auf Zusatz von Pikrinsäurelösungen die bei 30—40° gesättigt sind, als Pikrate ausscheiden. Beim langsamen Abkühlen der heissen Lösung findet man die betreffenden Flüssigkeiten von einem Netzwerk langer, meist mehrere Centimeter messender, dünner Nadeln durchsetzt. Um Pikrate zu bekommen, die so viel als möglich von Oeleinschlüssen frei waren, musste auf Erzeugung grosser Krystalle verzichtet werden; es geschah die Abscheidung vielmehr unter Kühlung und gleichzeitigem Umrühren. Die Pikrate wurden schliesslich an der Saugpumpe abfiltriert und aus den Filtraten durch Verdampfen des Alkohols noch eine zweite Menge Pikrat gewonnen, die natürlich auch den Ueberschuss an Pikrinsäure enthielt. Diese zweiten Mengen waren übrigens tiefdunkelgefärbt, wie auch die schliesslichen Filtrate kaum mehr durchsichtig waren und auch beim Versuch des Waschens mit Alkalien — um die Pikrinsäure zu entfernen — die ursprünglich hellgelbe Farbe nicht mehr erlangten. Es musste also die Prikrinsäure, vielleicht auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe, stark verharzend eingewirkt haben. Die aus alkoholischer Lösung

[1]) D. R. P. 95579 Friedländer V, Seite 40.

ausgefallenen, sowie die nach Verdampfen des Alkohols erhaltenen Pikrate der einzelnen Fraktionen wurden jeweils vereinigt und aus dem gleichen Gewicht Alkohol umkrystallisiert. Die Farbe der Pikrate war in den ersten Fraktionen rotgelb und ging allmählich in goldgelb über (Fraktion 170—175° zeigte diese Farbennuance am schönsten); die Pikrate der letzten Fraktionen endlich waren rubinrot.

Es ist von Interesse die Menge des ausgefallenen Pikrates in Beziehung zu bringen mit der Menge des begleitenden Oeles. Vorher erwähnte ich schon, dass mit Rücksicht auf die vollständige Fällung der Pikrate mit Ueberschuss an Pikrinsäure gearbeitet werden musste, es wurden daher die Pikrate pikrinsäurehaltig. Die überschüssige Säure wurde aber bei der Umkrystallisation beseitigt, so dass sehr wohl eine rechnerische Beziehung zwischen den aromatischen, pikratbildenden Kohlenwasserstoffen und den „Nichtpikratölen", wenn ich mich so ausdrücken darf, aufgestellt werden kann. In der folgenden Tabelle finden sich in der zweiten Vertikalreihe die Gewichte

Siedepunkt bei 12 mm Druck	Gewicht der Fraktion in Grammen	Dichte b. 15,5°	Menge umkryst. Pikrat in gr	Gramme umkryst. Pikrat pro 100 gr Öl
130—135	604	0,921	346	67
135—140	410		227	55
140—145	651	0,924	237	39
145—150	523	0,924	101	21
150—155	366	0,920	69	23
155—160	688	0,921	23	4
160—165	542	0,917	74	16
165—170	672	0,927	134	22
170—175	606	0,929	160	29
175—180	523	0,934	219	47
180—185	584	0,937	251	47
185—190	646	0,949	240	40
190—195	463	0,952	169	42
195—200	533	0,953	195	41

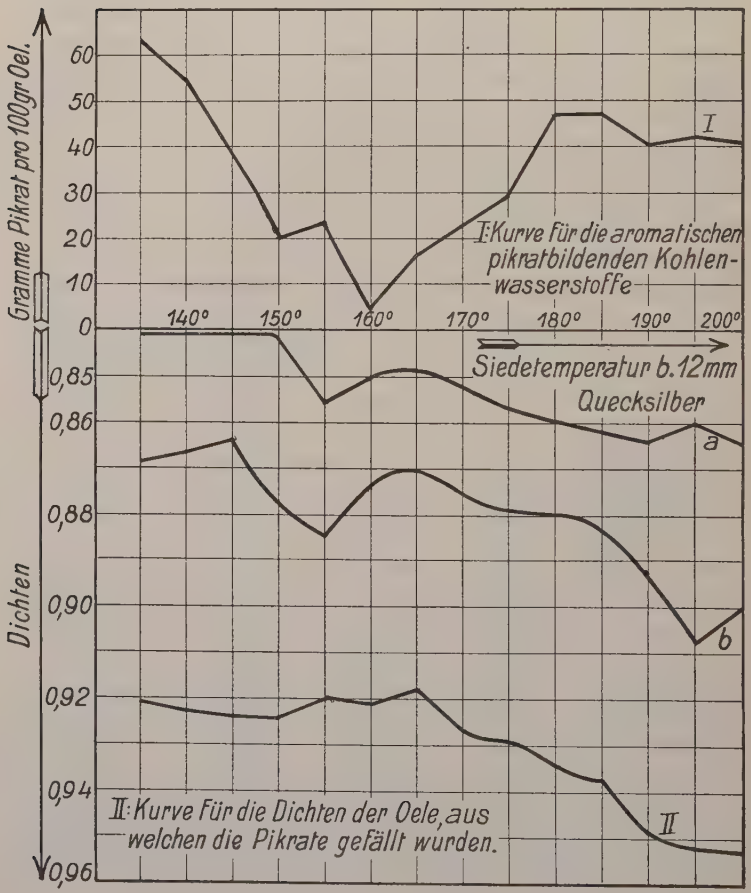
der Fraktionen der letzten Rektifikation in Grammen angegeben, die dritte Reihe verzeichnet die Dichten dieser

Fraktionen, die vierte Reihe gibt die aus den einzelnen Anteilen erhaltenen Mengen umkrystalisierten Pikrates, die letzte Vertikalspalte endlich verzeichnet die Menge Pikrat pro 100 gr Oel, gestattet also den unmittelbaren Vergleich.

Zur Bestimmung der Dichte sowie zur Ausführung etwaiger Kontrollreaktionen wurden von den Oelen je ungefähr 50 gr aufbewahrt, also nicht die ganze Menge zur Pikratfällung verwendet, es ändert sich damit natürlich im Quotienten

$$\frac{\text{umkryst. Pikrat}}{\text{zur Fällung benütztes Oel}} \times 100$$

nichts.



Versehentlich war eine solche Reserve für Fraktion 135—140° nicht zurückbehalten worden, weshalb auch der betreffende Wert für die Dichte nicht bestimmt werden konnte. Die Zahlenwerte obiger Tabelle finden sich im beiliegenden Diagramm veranschaulicht. Als Abscissen wurden die Siedetemperaturen als unabhängig Veränderliche eingetragen, als positive Ordinaten wurden die Gramme Pikrat pro 100 gr Oel, als negative Ordinaten die entsprechenden Dichten eingezeichnet. Die Kurvenbilder a und b entsprechen den Dichten der gereinigten Nichtpikratöle, sie sind zum Vergleich eingezeichnet, näheres über diese Nichtprikatöle kann erst später gegeben werden; an dieser Stelle interessiert lediglich der Hinweis auf die wesentlich niedrigeren Dichten der von aromatischen Kohlenwasserstoffen freien Oele — und das sind eben jene „Nichtpikratöle". Es geht aus den Kurven deutlich hervor, dass die aromatischen Kohlenwasserstoffe eine Erhöhung der Dichte bedingen. In den Fraktionen 155—160 u. 160—165° erreicht der Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen ein Minimum, in das Gebiet derselben Siedepunkte fällt das Minimum der Werte für die Dichten der Oele. Allerdings ist der Rückgang an aromatischen Kohlenwasserstoffen in den Fraktionen bis zum Siedepunkt 160° (12 mm) ein viel auffallenderer, als das Sinken der Dichten der betr. Fraktionen. Zieht man jedoch den correspondierenden Ast der Kurve a für die Dichten der Nichtprikatöle zum Vergleich heran, so findet man, dass in diesen Fraktionen ein Steigen der Dichte, mit einem Maximum in Fraktion 150°—155°, satt hat. Das Minimum der Dichten bei den Anteilen von 155—165° in Kurve II ist also die Resultante zweier in entgegengesetztem Sinne wirkender Erscheinungen: einmal der Abnahme des relativen Gehaltes an aromatischen Kohlenwasserstoffen, dann der steigenden Tendenz der Dichten der diese aromatischen Kohlenwasserstoffe begleitenden Oele, der Nichtpikratöle.

Untersuchung der aromatischen Kohlenwasserstoffe.

Auf Seite 18 war die Rede von festen Kohlenwasserstoffen, die sich durch Kältewirkung aus den Fraktionen von 165—170° vor der endgiltigen Rektifikation ausschieden. Schon dort wurde ausgeführt, dass sich diese festen Substanzen qualitativ den Kohlenwasserstoffen anschliessen, welche aus den Pikraten isoliert wurden, die aus denselben Fraktionen entstanden.

Zunächst habe ich mich zu äussern über die Methode der Darstellung von Kohlenwasserstoffen aus ihren Pikraten. Die Zerlegung der Pikrate geschah in allen Fällen mit Ammoniak. Schon aus den Schmelzpunkten der Pikrate ging hervor, dass in den Fraktionen bis 160° vorwiegend flüssige Polymethylnaphtaline den Pikrinsäureverbindungen zu Grunde lagen, während von 160° ab Phenanthren und Anthracen vorhanden waren. Dieser Thatsache musste durch verschiedene Arbeitsweise Rechnung getragen werden. Die Pikrate der Polymethylnaphtaline zersetzte ich, indem ich in die alkoholische Lösung trockenes Ammoniak einleitete. Der Endpunkt der Reaktion gibt sich durch einen Farbenumschlag zu erkennen: die dunkelrote Lösung schlägt in reines Hellgelb, der Farbe des Ammoniumpikrates um. Dieses letztere Salz ist in Alkohol fast ganz unlöslich. Beim Eindampfen des Filtrates — wobei ein alkoholisches Ammoniak als Destillat erhalten wird, mit dem die nächste Partie Pikrat zerlegt werden kann und nur wenig Ammoniak zur Vervollständigung der Reaktion eingeleitet werden

braucht — erhält man dementsprechend noch eine kleine Menge Ammoniumpikrat, von der man lediglich abzufiltrieren hat und dabei ein Filtrat erhält, das den etwas alkoholhaltigen Kohlenwasserstoff darstellt. Von der kleinen Alkoholmenge kann man das Oel leicht durch Waschen mit Wasser befreien und nach Trennung im Scheidetrichter die letzten Reste des Wassers durch Chlorcalcium entfernen. Derselbe Arbeitsgang wäre zur Zerlegung der Pikrate aus den Fraktionen von 160° ab nicht praktisch. Phenanthren und in viel höherem Grade Anthracen sind in Alkohol schwer löslich; arbeitet man in alkoholischer Lösung, so bekommt man nach Verdampfen des Alkohols ein Gemisch von Ammonpikrat und Kohlenwasserstoff, das man zur Lösung des letzteren etwa mit Benzol extrahieren müsste. Für den Fall des Phenanthrens und Anthracens hielt ich folgendes Verfahren für rationeller: Das Pikrat wurde in seinem doppelten Gewicht Benzol gelöst und die Lösung im Scheidetrichter mit warmem, verdünnten, wässerigen Ammoniak im Ueberschuss geschüttelt. Das Ammonpikrat lässt sich durch mehrmaliges Waschen mit etwas erwärmtem Wasser ganz entfernen, wobei auch das überschüssige Ammoniak in Lösung geht. Die von den Waschwässern getrennte benzolische Lösung des Kohlenwasserstoffes wird schliesslich mit Chlorcalcium getrocknet und das Benzol abdestilliert, aus den Destillationsrückständen schied sich beim Erkalten der Kohlenwasserstoff aus. Selbstverständlich wurde aus dem in beiden Fällen erhaltenen Ammoniumpikrat Pikrinsäure regeneriert. Das durch Oeleinschlüsse schmierige Salz wurde mit Benzol entölt, aus Wasser umkrystallisiert und aus heiss gesättigter Lösung mit Schwefelsäure die Pikrinsäure gefällt.

Dimethylnaphtalin und Acenaphten.

Dimethylnaphtalin erstreckt sich hauptsächlich über die Fraktionen von 130—160°. Die mittleren Anteile enthalten ausserdem Acenaphten gelöst. Nachstehende Tabelle

gibt die Schmelzpunkte der aus den Oelen ausgefallenen Pikrate, sowie die Schmelzpunkte der umkrystallisierten Pikrate an, aus denen schliesslich die Kohlenwasserstoffe isoliert wurden.

Siedepunkt 12 mm Druck	Schmelzpunkt des Pikrates	Schmelzpunkt des umkryst. Pikrates
130—135	104	110
135—140	110	110
140—145	100	110—112
145—150	113	111
150—155	112	124
155—160	123	136

in allen Fällen unscharf

Zunächst wurden die drei ersten Pikrate verarbeitet. Bei der Zersetzung der alkoholischen Lösung mit gasförmigem, getrocknetem Ammoniak nach der auf der vorigen Seite geschilderten Methode resultierten schliesslich gelbe Oele, deren Färbung ich anfänglich auf einen geringen Gehalt an Ammonpikrat zurückführte. Aus den Schmelzpunkten der Pikrate geht hervor, dass es sich offenbar um denselben Kohlenwasserstoff handelt, oder vielleicht um äusserst nahestehende Isomere. Eine Destillation zur weiteren Trennung bot also wenig Aussicht auf Erfolg. Wenn gleichwohl die betreffenden Oele einer nochmaligen Rektifikation unterworfen wurden, so geschah es in der Absicht, farblose Produkte zu erzielen. Allein die Destillate hatten dieselbe hellgelbe Färbung. Bei dieser Destillation hatten sich einige Siedepunktsverschiebungen ergeben:

	Siedetemperatur b. 12 mm Druck				
	124—130	130—135	135—140	140—145	
Oel aus Pikrat		82 gr	79 gr	83 gr	
Rektifikation	59 gr	96 gr	54 gr	17 gr	Rückstand u. Verlust 18 gr
	124—130	130—135	135—140	140—145	
	Siedetemperatur b. 12 mm Druck				

Die Destillate der Rektifikation wurden auf —18° abgekühlt und dabei aus Fraktion 130 - 135° und 135—140° je 10% fester Ausscheidung erhalten. Dieser feste Körper wurde beim Umkrystallisieren aus Alkohol in glänzenden, langen Nadeln erhalten, die bei 92,5° schmolzen; das Pikrat stellte prachtvolle, gelborangefarbene Nadeln vom Schmelzpunkt 162° dar. Diesen beiden Schmelzpunkten entsprechend lag Acenaphten[1]) vor; die drei folgenden Elementaranalysen (nach Dennstedt'scher Methode) bestätigten diese Annahme vollständig. Analysensubstanz war ein 2 mal aus Alkohol umkrystallisiertes Präparat.

Es lieferten

0.2586 gr Substanz 0.8866 gr CO_2 u. 0.1514 gr H_2 (I)
0.2504 „ „ 0.8577 „ „ „ 0,1485 „ „ (II)
0.2727 „ „ 0.9349 „ „ „ 0.1603 „ „ (III)

Diesen Analysen entsprechen folgende Werte in Prozenten

Gefunden	I	II	III	Mittel
C	93.50	93.42	93.50	93.47
H	6.56	6.65	6.59	6.60
Theorie C				93.45
H				6.55

Es mag an dieser Stelle erwähnt werden, dass bis jetzt Acenaphten in Oelgasteeren nicht nachgewiesen wurde, obwohl sein Vorkommen in Produkten der trockenen Destillation jeglicher Art sehr wahrscheinlich ist, nachdem Steinkohlenteer Acenaphten enthält und ausserdem verschiedene pyrogene Bildungsweisen des letzteren bekannt sind. Sein Entdecker Berthelot beobachtete seine Entstehung beim Durchleiten von Aethylnaphtalin durch ein glühendes Rohr[2]), wie auch bei gleicher Behandlung der Gemische von Benzol und Aethylen[3]), sowie Naphtalin und Aethylen[4]).

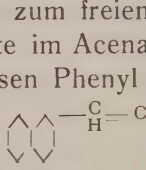
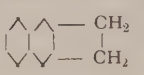
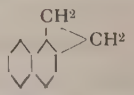
---

[1]) Ann. 172, 264, Behr u. Dorp; Ann. 290, 207. Gräbe, Schmelzp. des Acenaphtens 95°; Ann. 223, 290 Schiff Schm. P. 103°, sein Präparat war aber nach Gräbe's Untersuchung fluorenhaltig.

[2]) Ann. 166. 135 Berthelot-Bardy.

[3]) Berthelot Jahresb. 1866. 544.

[4]) Derselbe Jahresb. 1867. 714; Ferko Ber. 20. 662; Bull. soc. chim (2) VII. 278. 283.

Berthelot hatte das Acenaphten im Steinkohlenteer gefunden in den zwischen 260 und 270° übergehenden Anteilen[1]), vergesellschaftet mit Diphenyl. Von letzterem Kohlenwasserstoff trennte er das Acenaphten durch seine Pikrinsäureverbindung, (Diphenyl bildet kein Pikrat) die er mit Ammoniak zersetzte, um zum freien Kohlenwasserstoff zu kommen. Berthelot glaubte im Acenaphten ein Naphtylaethylen, also ein Styrol, dessen Phenyl durch Naphtyl ersetzt ist, vor sich zu haben:  Behr u. Dorp[2]) wiesen darauf hin, dass Acenaphten, entspräche es der Berthelot'schen Formel, bei der Oxydation eine einbasische Säure liefern müsste. Die beiden Forscher fanden aber als Oxydationsprodukt die zweibasische Naphtalsäure $C_{10}H_6(COOH)_2$. Bei der pyrogenen Bildung greift also das zweite Kohlenstoffatom der Seitenkette ebenfalls in den Naphtalinkern ein. Ausserdem fanden sie, dass Acenaphten mit Natriumamalgam kein Wasserstoffadditionsprodukt bildet, also kein Styrolanalogon sein kann. Behr und Dorp schlugen dementsprechend als Formel  für Acenaphten vor. Terrisse[3]) macht den beiden letztgenannten Autoren gegenüber geltend, dass die Entstehung aus Aethylnaphtalin eine richtigere Veranschaulichung im Schema  finde. Behr und Dorp, sowie Terrisse, nahmen für die zwei Methylengruppen im Naphtalinkern eine Orthostellung an und stützten sich dabei auf die bekannt leichte Anhydridbildung der Orthodicarbonsäuren. Nachdem nun Ekstraud, darauf hinwies, dass die α_1 α_4 Derivate des Naphtalins eine

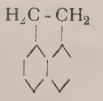
---

[1]) Siedepunkt des reinen Acenaphtens 277,5° Behr Dorp Ann. 172. 264. Ich fand Acenaphten in den Fraktionen 130—140 (12 mm). In Uebereinstimmung damit gibt Anschütz (Destill. unter vermind. Luftdruck) Seite 76 als Siedepunkt unter demselben Druck 140,6°—140,8° an.

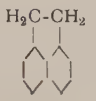
[5]) Ann. 172. 164.

[6]) Ann. 227. 142.

ganz ähnliche Rolle spielen wie die Orthoderivate, kam neben der Terrisse'schen Formel noch das Schema



in Betracht. Bamberger und Philip[1]) machten es sich zur Aufgabe, zu entscheiden, ob Acenaphten ein 1,8 oder ein 1,2 Derivat sei. Sie gingen aus von einer 1,8 Nitronaphtoësäure, die sie zur Amidoverbindung reducierten und aus ihr mit Hilfe der Sandmeyerschen Reaktion das entsprechende Nitril herstellten. Beim Verseifen des Nitrils entstand tatsächlich Naphtalsäure. Und da Naphtalsäure schon von Behr und Dorp als direktes Oxydationsprodukt des Acenaphtens erkannt war, war damit die Konstitution des Acenaphtens sicher gestellt. Es entspricht also der Formel



Das Acenaphten war im untersuchten Teer etwa in einer Menge von ca. 0,05 % anwesend.

Ich erhielt den eben besprochenen Kohlenwasserstoff also aus den flüssigen pikratbildenden Oelen vom Siedepunkt 124—145° durch Ausfrieren. Ich stellte aus diesen Oelen, nach Entfernung des Acenaphtens, Pikrate her und bestimmte die Schmelzpunkte, auch die der umkrystallisierten Pikrate

Siedepunkt 12 mm Druck	Schmelzpunkt des Pikrates	Schmelzpunkt des umkristallisierten Pikrates
124—130	119°	. . . 121°
130—135		. . . 122°
135—140		. . . 124°
140—145		. . . 127°

Die Pikrate waren orange gefärbt. In der Absicht, durch nochmalige Rektifikationen in einer der zu erhaltenden Fraktionen nochmals Acenaphten anzureichern, wurden die Oele ein letztes Mal im Vakuum destilliert, wobei der Siedebeginn der Oele sich abermals verschob:

[1]) Ber. 20. 237 (1887).

		Siede-punkt	124-130°	130-135°	135-140°	140-145°	Rück-stand u. Verlust
Pikratölfrakt. (s. S. 27) nach Entfernung des Acenaphtens			59 gr	86 gr	49 gr	17 gr	
Rektifikationsergebn.	19 gr	34 gr	48 gr	50 gr	19 gr	11 gr	30 gr
Siedepunkt	115-120°	120-125°	125-130°	130-135°	135-140°	140-145°	

(Anmerkung: Die Siedepunkte beziehen sich immer auf 12 mm Druck).

Aus keiner der Fraktionen fiel bei —18° Acenaphten aus, es schien also bis auf jene kleinen Mengen, welche der Löslichkeit im Oel entsprechen, entfernt zu sein.

Um nun weiteren Aufschluss über die Natur der Oele zu bekommen, wurden die zuletzt erhaltenen Fraktionen analysiert nach Dennstedt's Methode der Elementaranalyse.

Siedepunkt b. 12 mm Druck	Angewendete Substanz gr	Erhalten: Kohlensäure gr	Erhalten: Wasser gr	Entsprechend in Procenten: C	Entsprechend in Procenten: H	Mittel aus den Analysen derselb. Fraktion: C	Mittel aus den Analysen derselb. Fraktion: H
115—120°	0.2282	0.7713	0.1566	92.18	7.69		
	0 2033	0.6871	0.1382	92.17	7.62	92.17	7.66
120—125°	0.2325	0.7807	0 1589	91.73	7.67		
	0.2853	0.9612	0.1944	91.88	7.75		
	0.2105	0.7107	0.1454	92.08	7.75		
	0 1986	0.6688	0.1383	91.84	7.81	91.88	7.24
125—130°	0.2694	0.9074	0.1876	91.86	7.81		
	0.2964	0.9978	0.2060	91.81	7.79		
	0.2103	0.7082	0.1458	91.84	7.77		
	0.2160	0.7279	0.1502	91.91	7.79	91.85	7.79
130—135°	0.2081	0.7014	0.1440	91.92	7.76		
	0.1929	0.6503	0.1350	91.94	7.84	91.93	7.80
135—140°	0.1950	0.6585	0.1371	92.10	7.88		
	0.2113	0.7115	0.1481	91.83	7.86	91.96	7.87
140—145°	0.1969	0.6688	0.1362	Miss-glückt	7.75		
	0.2089	0.7065	0.1445	92.24	7.75	92.24	7.75

Aus den Ergebnissen dieser Analysen wie aus den Schmelzpunkten der Pikrate (gefunden 119°) geht hervor, dass in diesen Oelen mit grösster Wahrscheinlichkeit Dimethylnaphtaline vorliegen. Die theoretischen Procent-Werte für Kohlenstoff und Wasserstoff sind bei Mono-, Di und Trimethyl-Naphlalin

	$C_{10}H_7(CH_3)$	$C_{10}H_6(CH_3)_2$	$C_{10}H_5(CH_3)_3$
C	92,89	92,25	91,71
H	7,11	7,75	8,29

Es entsprechen besonders die Anfangs- und Endfraktionen den Werten für Dimethylnaphtalin sehr gut. Nun wurde bekanntlich von Emmert und Rheingruber ein Dimethylnaphtalin im Steinkohlenteer entdeckt[1]). Sie waren ausgegangen von Fraktionen der Siedepunktsgrenzen 250—280°, hatten diese Oele von Basen, Phenolen und von festen Kohlenwasserstoffen befreit. Nach der 12. Rektifikation ergaben sich keine Siedepunktsverschiebungen mehr, sie gingen deshalb zur Analyse ihrer Oele über, hatten aber in ihren Analysensubstanzen anscheinend noch sauerstoffhaltige Körper, welche sie durch Erhitzen der Oele mit Natrium im Einschmelzrohr zerstörten. Mit diesen so gereinigten Oelen, welche zwischen 252°—269° übergingen, wiederholten sie die Analysen und kamen zu den folgenden Werten.

	252—254°	260—262°		264—266°			267—269°
Kohlenstoff (%)	92,51	92,02	91,95	92,10	92,08	92,39	92,39
Wasserstoff (%)	7,51	7,96	8,02	7,68	7,44	7,54	7,37
Summa	100,02	99,98	99,97	99,78	99,52	99,93	99,76

Es mag darauf hingewiesen werden, dass auch diese Autoren bei ihren Analysen in Summa 100 % nicht erreichen. Die analytische Erfahrung zeigt, dass bei der Elementaranalyse von Kohlenwasserstoffen wegen der bekannten Fehlerquelleu die 100 % um 1—2 Zehntel überschritten werden. Nach Dennstedt's Methode fallen nun allerdings, wie aus meinen Acenaphtenresultaten hervor-

[1]) Ann. 211. 365.

geht, die Resultate schärfer aus, als bei der alten Methode, die sich des Kupferoxyds als Sauerstoffüberträger bedient. Es mag dies sicher darauf zurückgeführt werden können, dass die kleine Menge Platinquarz eine geringere Fehlerquelle ausmacht, wie die unverhältnismässig grössere Menge Kupferoxyd, die man nach der alten Methode anzuwenden pflegt. Denn es ist sicher, dass bei dem gewohnten Wasserstoffplus die Hygroscopicität des Kupferoxyds eine Rolle spielt Kurz, es dürfen die Resultate auf Seite 30 etwa um 0,1 % in der Summe von Kohlenstoff und Wasserstoff vermindert werden, wobei besonders in den mittleren Fraktionen eine merkliche Differenz auf 100 % sich ergibt. Sie beträgt z. B. bei Fraktion 120—125° 0,4 % (Summe von Kohlenstoff (91,88 %) und Wasserstoff (7,72 %) 99,60 %!) Es braucht kaum erwähnt werden, dass qualitativ auf Schwefel und Stickstoff geprüft wurde, ohne dass die beiden nachgewiesen werden konnten. Bekannt ist nun, dass Krämer und Weissgerber[1]) im Rohfluoren des Steinkohlenteers Diphenylenoxyd fanden, dessen Siedepunkt bei 287°—288° liegt; es bildet dieser Körper ein Pikrat vom Schmelzpunkt 94°. Nachdem die Oele von Acenaphten, mit einem Siedepunkt von 277°, begleitet waren, ist es nicht ausgeschlossen, dass in denselben Fraktionen Diphenylenoxyd sich vorfinden könnte. Allerdings müsste seine Menge eine sehr geringe sein. Einem Gehalt von 0,5 % Sauerstoff im Oel entspräche ca. 5 % Diphenylenoxyd im Dimethylnaphtalin.

Aus der Litteratur sind mir sechs Dimethylnaphtaline bekannt geworden.

I) 1,4 Dimethylnaphtalin synthetisch von Mono[2]) aus 1,4 Dibromnaphtalin nach der Fittig'schen Synthese dargestellt. Siedepunkt 262—264°; Pikrat Schmelzpunkt 141°. Dasselbe Dimethylnaphtalin stellten Cannizzaro und Andreocci[3]) aus 2 Amido—1,4—Dimethylnaphtalin mit Aethylnitrit her.

---

[1]) Ber. 34. 1663.
[2]) Ber. 13. 1517.
[3]) C. Bl. 1896 I. 925.

II) Dimethylnaphtalin (?) nach Collie und Wilsmore[1]). Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure soll es Benzol-1-methyl 3,4 Dicarbonsäure geliefert haben.

III) 2,6 Dimethylnaphtalin Baeyer und Villigers[2]), Schmelzpunkt 110—111° Pikrat 142—143°.

IV) Dimethylnaphtalin vom Siedepunkt 256—258°, Schmelzpunkt des Pikrates 134°; dargestellt von Dunstan und Henry aus Podophyllotoxin[3]).

V) Dimethylnaphtalin aus Erdöl und Pyronaphta von Tammann[4]).

VI) Dimethylnaphtalin (β Dimethylnaphtalin) Emmert und Rheingrubers, loc. cit, ein mit diesem wahrscheinlich identisches Produkt erhielten Freund und Mai[5]) aus Artemisin.

An Trimethylnaphtalinen fand ich als bekannt:

I) 1, 2, 6 Trimethylnaphtalin von Baeyer und Villiger[6]); aus 2,6 Dimethl-1-bromomethylnaphtalin $(CH_3)_2 \cdot (CH_3)_6 \cdot C_{10}H_5 (C{=}H_2)\backslash Br$ mit nascierendem Wasserstoff; Siedepunkt (15 mm) 154—156°, Geruch nach Orangenblüten

Pikratschmelzpunkt 122—123°.

II) Trimethylnaphtalin aus Erdöl u. Pyronaphta, Tammann[4]). Siedepunkt 290°; Schmelzpunkt des Pikrates 119°.

III) 2, 3, 7 Trimethylnaphtalin[7]) (?) Siedepunkt 263—264 Schmelzpunkt 92—93°.

Emmert und Rheingruber fanden, dass ihr β Dimethylnaphtalin mit dem bis dahin nur bekannten 1,4 Dimethylnaphtalin Mono's und Cannizzaro—Carnelutti's (Darstellung aus santoniger Säure!) nicht identisch war. Sie machten keine Versuche, die Konstitution ihres Kohlenwasserstoffes

[1]) C. Bl. 1896. I. 928.
[2]) Ber. 32. 2443.
[3]) C. Bl. 1898. I. 1133.
[4]) D. R. P. 95579 Friedlaender Bd. V. 40.
[5]) Ber. 34. 3718.
[6]) Ber. 32. 2447.
[7]) Richter, Lexikon der organ. Verb. II. 1269.

aufzuklären. Da nun wie schon erwähnt mein Dimethylnaphtalin das gleiche ist, wie das von Emmert und Rheingruber, Arbeiten über die Konstitution dieses Dimethylnaphtalins nicht vorliegen, so musste es nicht uninteressant sein, Aufschlüsse über den molekularen Bau des vorliegenden Körpers zu erhalten. Meine Arbeiten beabsichtigten, die Konstitution durch Oxydationsversuche aufzuklären, und zwar war mein Ziel zunächst, den Naphtalinkern zu erhalten, also wenn möglich zu Naphtalincarbonsäuren zu gelangen, von welchen eine grosse Anzahl bekannt ist. Diese Naphtalindicarbonsäuren sind aus Disulfosäuren des Naphtalins durch Destillation mit Cyankalium darstellbar, wobei also zunächst die Nitrile resultieren, welch letztere leicht durch Verseifen die zugehörigen Säuren liefern [1]). In der Benzolreihe fand nun mehrfach mit Erfolg zur Oxydation von Seitenketten verdünnte Salpetersäure Anwendung, weshalb ich auch zunächst die Einwirkung dieses Reagenzes auf β Dimethylnaphtalin studierte.

Fittig und Laubinger [2]) hatten Pseudocumol in der Weise behandelt, dass sie 3—4 gr. Kohlenwasserstoff mit 200 ccm Salpetersäure (1 Teil konc. Säure, 2 Teile Wasser) am Rückflusskühler kochten. In Befolgung dieser Vorschrift wurden Proben meines Kohlenwasserstoffs 8 Stunden der Einwirkung einer Salpetersäure derselben Koncentration unterworfen. Das Oel verwandelte sich dabei in eine rotbraune Masse, deren Konsistenz bei Siedetemperatur an sogenannten plastischen Schwefel erinnerte; beim Erkalten erstarrte diese Masse zu einem spröden Produkt, ausserdem schieden sich aus der verdünnten Salpetersäure gelbe Flocken ab. Das Reaktionsprodukt hatte saure Eigenschaften, löste sich in Alkalien mit dunkelroter Farbe und liess sich mit Säuren wieder als gelber flockiger Niederschlag fällen. Die Säure war stickstoffhaltig, also jedenfalls mit Nitrosäuren vermengt. Beim Behandeln mit Zinnchlorür in saurer Lösung ballte sich der Körper zu einem

---

[1]) vergl. Beilstein III. Aufl. Bd. II S. 1878—1881.
[2]) Ann. 151. 269.

grossen Klumpen zusammen, was offenbar die gleichmässige Reduktion verhinderte, denn nach mehrmaligem Behandeln war immer noch Stickstoff vorhanden. Im Schmelzröhrchen mit gelöschtem Kalk erhitzt, entstand ein deutlicher Beschlag von Naphtalin, woraus der Schluss gezogen wurde, dass wenigstens ein Teil des säureartigen Körpers aus Naphtalindicarbonsäure bestand. Die Oxydation des Oeles im Einschmelzrohr mit verdünnter Salpetersäure[1]) führte zu denselben Produkten. Nachdem es also nicht gelang, einigermassen handliche Derivate mit Salpetersäure zu bekommen, versuchte ich mit Chromsäuregemisch zu oxydieren, ohne zum Ziel zu gelangen. Es dürfte in diesem Zusammenhang interessieren, dass Fittig und Remsen[2]) als sie versuchten, Methyl- und Aethylnaphtalin, dargestellt nach des ersteren bekannter Syntese, zu oxydieren, ähnliche unangenehme Erfahrungen machten. Bezüglich der Wirkung der Salpetersäure, die sie in drei Koncentrationen (1 Teil konc. Säure mit 2, 4 und 6 Teilen Wasser) verwendeten, schreiben diese Autoren, dass immer zuerst Nitrierung und dann erst Oxydation stattfinde: „Alle unsere Beobachtungen scheinen aber den Schluss zu rechtfertigen, dass bei längerer Einwirkung von verdünnter Salpetersäure aus dem Methylnaphtalin ein Gemenge mehrerer Nitrosäuren entsteht." Ciamician[3]) will aus β Methylnaphtalin mit Salpetersäure β Naphtoësäure erhalten haben. Baeyer u. Villiger[4]), welche mit Bezug auf diese Angabe ihr schon an anderer Stelle erwähntes 2,6 Dimethylnaphtalin der Einwirkung von Salpetersäure unterwarfen, erhielten nicht die erwartete Säure, sondern einen Nitrokörper.

In der Folge suchte ich auf zwei verschiedenen Wegen Halogen in die Seitenkette einzuführen, um durch nachfolgendes Verseifen dieses Halogens einen oxydativen Eingriff in die Methylgruppen einzuleiten. Ich kann bei dieser

---

[1]) vergl. Jannasch u. Weiler Ber. 27. 3443: Oxydation des Isodurols.
[2]) Ann. 155. 116 bezw. 120.
[3]) Ber. 11. 272.
[4]) Ber. 32. 2444.

Gelegenheit hinweisen auf die experimentell bereits durchgeführte Einführung von Halogen in die Seitenkette von α u. β Methylnaphtalin und muss dabei vor allem bemerken, dass die für Benzolhomologe aufgestellten Gesetzmässigkeiten, nach welchen sich der Eintritt von Halogen in den Kern bezw. die Seitenkette vollziehen soll, nicht Giltigkeit haben für Naphtalinhomologe, wie überhaupt die Verhältnisse auch für den Benzolkern durchaus nicht so einfach liegen, wie aus den relativ einfachen Formulierungen der Lehrbücher hervorgehen könnte.

Scherler[1]) fand, dass bei der Einwirkung von Chlor im Sonnenlicht auf α u. β Methylnaphtalin im Kern substituierte Produkte entstehen. Leitet man in die siedenden Kohlenwasserstoffe Chlor ein, so erhält man unter gleichzeitiger starker Zersetzung die betreffenden ω Derivate. Die Ausbeuten sind nicht angegeben, sie können aber nach den Angaben keine sehr grossen gewesen sein: z. B. beim β Methylnaphtalin wurde ein schwarzes Produkt erhalten. Bei 136° (25 mm) begann es zu sieden, wobei unveränderter Kohlenwasserstoff überging, von 160—180° erfolgte das betreffende Chlorid. Ueber 180° trat vollständige Zersetzung ein. Ich überzeugte mich, dass Brom im Sonnenlicht ebenfalls in den Kern eintritt; der Chlorierung bei Siedehitze unterwarf ich mein Oel nicht, wegen der geringen Menge Materials, das ich nicht unnütz opfern wollte[2]).

Mehr Erfolg erwartete ich mir von einer anderen Methode, allerdings wie sich erweisen sollte vergeblich. Colson u. Gautier[3]) zeigten für die Benzolhomologen, dass man mit Phosphorpentachlorid in die Seitenketten bestimmte

---

[1]) Ber. 24. 3921.

[2]) Anmerkung: Baeyer u. Villiger wollten in ihr 1, 2, 6 Trimethylnaphtalin Brom in die Seitenkette einführen, aber „alle Versuche Brom in die Seitenkette einzuführen waren vergeblich, im Sonnenlicht entstand das Kernsubstitutionsprodukt, bei 230° verharzte der Kohlenwasserstoff vollständig schon bei Einwirkung von 1 Molekular-Gewicht Brom, die daneben gebildete kleine Menge von Krystallen reagierte nicht auf Silberacetat“ (Ber. 32. 2447).

[3]) Compt. rend. 101. 1064—1066 C. Bl. 1886. 20.

Chlormengen einführen kann, und dass das Halogen erst in den Kern tritt, nachdem die Seitenketten substituiert sind Sie versuchten ihre Methode mit Erfolg an den Xylolen [1]) u. an Durol, wobei in dem letzten Falle sich die interessante Thatsache ergab, dass beim Eintritt von vier Chloratomen diese auf die vier vorhandenen Methylgruppen gleichmässig verteilt waren. Nachdem in der Folge auch in anderen Fällen dieser Weg mit Erfolg begangen wurde, so z. B. zur Ueberführung von Dichlorditolyl in die entsprechende in den Seitenketten chlorierte Verbindung [2]), hoffte ich ebenso mit meinem Dimethylnaphtalin zum Ziel zu kommen. Den Originalvorschriften Colson u. Gautiers folgend, wurden zur Einführung zweier Chloratome 5 gr Kohlenwasserstoff mit 14 gr Phosphorpentachlorid 5 Stdn. im Einschmelzrohr einer Temperatur von 196—200° ausgesetzt. Den gewählten Mengenverhältnissen und oben erwähnter Gesetzmässigkeit zufolge hätte ein Chlorid

$C_{10}H_6\begin{matrix}-CH_2-Cl\\-CH_2-Cl\end{matrix}$ entstehen müssen, nach der Gleichung

$$C_{10}H_6\begin{matrix}-CH_3\\-CH_3\end{matrix} + 2PCl_5 = C_{10}H_6\begin{matrix}CH_2Cl\\CH_2Cl\end{matrix} + 2HCl + 2PCl_3.$$

Als ich versuchte, das Reaktionsprodukt nach Abtreiben des Phosphortrichlorids im Vakuum zu destillieren, verkohlte, noch ehe ein Destillat erzielt war, die ganze Masse zu einem blasigen, spröden Produkt, aus welchem durch Extraktion mit verschiedenen Lösungsmitteln irgendwelche lösliche Substanzen nicht zu erhalten waren, die Zersetzung also eine vollständige war. Als mit Verzicht auf die Isolierung des vermeintlichen Chlorides dieses, ähnlich wie es Stolle [2]) getan hatte, direkt der Einwirkung verdünnter Salpetersäure unterworfen wurde, erhielt ich allem Anschein nach Produkte, die den bei Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf Dimethylnaphtalin erhaltenen sehr ähnlich waren.

Bei diesen vielfachen Versuchen war mein Material bis auf weniges zusammengeschmolzen; ich hatte noch

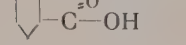
[1]) Compt. rend 102. 689—692 C. Bl. 1886. 387.
[2]) Ber. 21. II. 1098.

Mutterlaugen von Umkrystallisationen der betreffenden Pikrate, aus denen ich eine neue Menge Dimethylnaphtalins gewann. Natürlich überzeugte ich mich mittels des Schmelzpunktes des Pikrates, dass dieses so gewonnene Produkt mit meinen Analysenölen identisch war. Es gelang mit diesen kleinen Mengen schliesslich durch Oxydation mit Kaliumpermanganat zu Carbonsäuren des Benzols zu kommen.

Lossen [1]) hat zuerst das Verhalten von Naphtalin gegen neutrales oder alkalisches Permanganat studiert. Er gibt an, dass bei Einwirkung einer siedenden Lösung von Kaliumpermanganat auf diesen Kohlenwasserstoff hauptsächlich Kohlensäure entsteht neben wenig Phtalsäure. Tscherniac [2]) nahm die Untersuchungen Lossens wieder auf und fand, dass diesem eine Säure entgangen war, welche als Hauptprodukt entsteht, nämlich Phenylglyoxyl-o-carbonsäure [5]) Es war diese Säure vorher mehrmals auf anderen Wegen erhalten worden [3]). Tscherniac schlug für diese Säure den Namen Phtalonsäure vor. Graebe und Trümpy [4]) arbeiteten eine Laboratoriumsvorschrift zur Darstellung dieser Säure aus. Ein Teil Kohlenwasserstoff wird mit $6\,^1/_4$ Teilen Kaliumpermanganat und $62\,^1/_2$ Teilen Wasser zum lebhaften Sieden bis zur Entfärbung des Kaliumpermanganats erhitzt. Man filtriert vom Braunstein ab, versetzt mit etwas mehr Schwefelsäure, als zur Bildung des neutralen Kaliumsulfates nötig ist, dampft bis zur Trockene ein und extrahiert den Rückstand mit Aether. In die aetherische Lösung gehen Phtalsäure und Phtalonsäure über, die Mengen der beiden Säuren verhalten sich wie 1 : 10. Schon Tscherniac gibt an, dass Phtalonsäure durch Einwirkung von Kaliumpermanganat in saurer Lösung glatt

---

[1]) Ann. 144. 71.
[2]) D. R. P. 79693 Friedländer IV 162.
[3]) Beilstein II. Ergänzungsband 1129.
[4]) Ber. 31. 369.
[5])



in Phtalsäure übergeht. Beabsichtigt man daher zu Phtalsäure allein zu kommen, so wird man nach Filtration vom Braunstein mit Schwefelsäure ansäuern und nochmals eine berechnete Menge von Kaliumpermanganat zugeben.

Ich befolgte genau die eben gegebene Vorschrift, indem ich 10 gr Dimethylnaphtalin mit 62 gr Kaliumpermanganat gelöst in 625 ccm Wasser, auf dem Wasserbade in einem Kolben mit Rückflusskühler unter gleichzeitiger Anwendung eines Rührwerkes erhitzte. Nach 24 Arbeitsstunden war die Entfärbung eingetreten. Graebe und Trümpy gelangen bei Naphtalin nach 3—4 Stunden zum Ziel. Sie benützen eine Blechflasche und können daher ein intensiveres Kochen unterhalten. Das Filtrat vom Braunstein, welches alkalisch reagierte, wurde mit 28 gr koncentrierter Schwefelsäure versetzt und 3 $^1/_2$ gr Kaliumpermanganat zugegeben. Die Säure, welche der Phtalonsäure entspricht, sei es nun eine homologe Phtalonsäure oder eine solche, welche sich durch ein Mehr von ein oder zwei Carboxylen im Benzolkern von ihr unterscheidet, zu isolieren konnte für mich kein Interesse haben. Es wurde daher sofort zur Weiteroxydation dieses Zwischenproduktes geschritten. Die Menge von 3 $^1/_2$ gr Kaliumpermanganat ergab sich schätzungsweise. Wenn bei der Oxydation tatsächlich eine ungefähr ebenso grosse Menge verbraucht wurde, so mag das vielleicht eine Bestätigung dafür sein, dass die Oxydation von Naphtalinkern zu Benzolcarbonsäuren auch hier bei Dimethylnaphtalin in der von Tscherniac angegebenen Richtung verläuft. Die ersten zur Säure gegebenen Kaliumpermanganatmengen wurden glatt zu Manganosalz reduciert. Die letzten Mengen wurden langsam entfärbt, auch bildete sich schliesslich etwas Braunstein. Es wurde zur Trockene eingedampft und der Rückstand mit Aether erschöpft. Beim Verdampfen des Aethers verblieb eine rötlich gefärbte Masse, die sich bis auf einige harzige Teilchen im Wasser leicht löste, also keine Phtalsäure enthielt. Letztere hätte entstehen müssen, wenn die Methylgruppen nur einem Kern angehörten und eben dieser bei der Oxydation zerstört werden würde. Die koncentrierte Lösung wurde durch

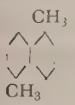
Einleiten von Salzsäuregas gefällt; es ist das eine Eigenschaft, wie sie in der Litteratur für Hemimellithsäure (1, 2, 3 Benzoltricarbonsäure) und Mellophansäure (1, 2, 3, 5 Benzoltetracarbonsäure) angegeben wird. Ein Teil der Säure, und zwar augenscheinlich der bedeutend kleinere, wurde mit $BaCl_2$ gefällt. Baeyer[1]) gibt für Prehnit- und Pyromellithsäure an, dass sie sich mit $BaCl_2$ als Baryumsalze niederschlagen liessen. Beide unterscheiden sich nun dadurch, dass die erstere in Wasser leicht, die letztere aber schwer löslich ist. Nachdem die von mir erhaltene Säure leicht löslich war, mag vielleicht Prehnitsäure vorliegen. Die Bildung dieser, also einer 1, 2, 3, 4 Tetracarbonsäure des Benzols würde dafür sprechen, dass der kleinere Teil meines Dimethylnaphtalins aus 1,4 Dimethylnaphtalin bestand. Auch Emmert und Rheingruber hatten schon dieses 1,4 Dimethylnaphtalin in ihrem Gemisch von Isomeren vermutet, sie glauben gleichfalls aber nur geringe Mengen von diesem annehmen zu sollen.

Im Filtrate dieser Fällung mit $BaCl_2$ fiel der Rest mit Baryumhydroxyd aus. Die Salzsäurelösung dieses Niederschlags wurde mit geringem Ueberschuss an Schwefelsäure versetzt, das Baryumsulfat filtriert und das Filtrat eingedampft. Die erhaltene Säure schmilzt bei 187°. Während für Mellophansäure von Baeyer[2]) (und später von Jacobsen) eine Schmelztemperatur von 238° angegeben wird, beträgt der Schmelzpunkt der Hemimellithsäure nach Graebe und Bossel[3]) 190°. Als weiterer Stützpunkt für die Annahme, dass Mellophansäure nicht vorliege, diente das Verhalten des Calciumsalzes. Nach Jacobsen[4]) hat das Calciumsalz der Mellophansäure die charakteristische Eigenschaft in der Kälte leicht und in der Hitze schwer löslich zu sein. Das von mir dargestellte Calciumsalz (aus freier Säure und Calciumacetat gewonnen) zeigte dieses Verhalten nicht, es war also Mellophansäure ausgeschlossen. Graebe und

[1]) Ann. 166. 329.
[2]) Ann. 166. 235.
[3]) Ann. 290. 211.
[4]) Ber. 17. 2517.

Leonhardt[1]) haben beim Einleiten von Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung von Hemmimellithsäure deren 1,2 Dimethylester bekommen, welcher bei 145° schmilzt. Bei gleicher Behandlung meiner Säure erhielt ich ein Produkt vom Schmelzpunkt 135°; es ist nicht ausgeschlossen, dass vielleicht etwas Trimethylester beigemengt war, der bei 100° schmelzend, den Schmelzpunkt herabdrücken müsste.

Es war also schliesslich gelungen, einen Weg zu zeigen, auf welchem Dimethylnaphtalin durch Oxydation in Benzolcarbonsäuren übergeführt werden kann. Es lässt sich nämlich, wie gezeigt wurde, Tscherniac's Methode der Oxydation mit Kaliumpermanganat auch auf dieses Naphtalinhomologe anwenden und es bildet sich hiebei auch als Zwischenstufe eine der Phtalonsäure entsprechende Verbindung. Wenn bei dieser Oxydation in Hauptmenge 1,2,3 Benzoltricarbonsäure (Hemimellithsäure) gewonnen wurde, so könnte daraus geschlossen werden, dass im Dimethylnaphtalingemisch des Teeres ein Isomeres dieses Kohlenwasserstoffes vorliegt, das folgendes Konstitutionsschema haben könnte:



also ein 1,5 Dimethylnaphtalin wäre. Ein 1,8 Dimethylnaphtalin, das ja ebenfalls befähigt wäre, Hemimellithsäure zu bilden, hätte bei den beschriebenen, früheren erfolglosen Oxydationsversuchen in Naphtalsäure übergehen müssen, nachdem doch auch für Acenaphten (siehe S. 28) ein glatter Uebergang in letztgenannte Säure von Behr und Dorp nachgewiesen ist. Meines Erachtens muss aber, ehe endgiltige Schlüsse auf die Konstitution des Dimethylnaphtalins auf Grund der Bildung von Hemimellithsäure als Hauptprodukt der Oxydation gezogen werden können, genau festgestellt werden, welche Produkte α u. β Methylnaphtalin bei Behandlung mit Kaliumpermanganat liefern, schon deshalb, um zu sehen, welcher Kern bei der oxydativen Spaltung intakt bleibt, ob in jedem Falle der methylfreie oder umgekehrt, ob ferner die Besetzung der α oder β

[1]) Ann. 290. 226.

Stellung eine Rolle spielt. Diese Frage lag nicht im Bereich meiner Aufgabe, nachdem auch meine Fraktionen Monomethylnaphtalin nicht enthielten.

Das Material für die Untersuchungen des eben abgehandelten Abschnittes lieferten die Pikrat-Kohlenwasserstoffe der Fraktionen 130—145°. In den folgenden drei Fraktionen waren dieselben Kohlenwasserstoffe zugegen, wie sich aus dem Pikratschmelzpunkten (siehe Seite 26) und den aus den Pikraten isolierten Verbindungen ergab. Die Kohlenwasserstoffe waren bei —18° noch flüssig. Dem Siedepunkt nach hätte in diesen Fraktionen (145—160°) Fluoren enthalten sein müssen. Es gelang jedoch nicht, dieses nachzuweisen. Die Menge an solchen Pikratwasserstoffen war von 130—160° immer geringer geworden, ein Grund auch warum die drei letzten Fraktionen näher nicht untersucht wurden, nachdem sie sich mit den drei ersten Fraktionen qualitativ gleich erwiesen. Aus Tabelle auf Seite 21 kann entnommen werden, dass in den eben besprochenen Fraktionen (130°—160°) durchschnittlich 35 gr Pikrat pro 100 gr Oel enthalten waren. Die Summe dieser Oele war 3242 gr, es wurden also aus ihnen $32{,}42 \times 35$ gr Pikrat erhalten (= 1135 gr). 385 gr Dimetylnaphtalinpikrat enthalten 156 gr Dimethylnaphtalin. Der von mir erhaltenen Pikratmenge entspricht $\frac{156 \cdot 1135}{385}$ gr Dimethylnaphtalin (= 460 gr). In meinen Fraktionen betrug also die Ausbeute an Dimethylnaphtalinen ungefähr 1% (bezogen auf die Gesamtmenge 44,14 kg des verarbeiteten Teeres). Ich fand nun auch Acenaphten in diesen Fraktionen. Die Molekulargewichte von Acenaphten (154) und Dimethylnaphtalin (156) liegen so nahe bei einander, dass der Unterschied bei der Berechnung, die natürlich auf grössere Genauigkeit keinen Anspruch erheben darf, nicht in Betracht kommt. Dimethylnaphtaline fand allerdings auch Röhm in seinen letzten Fraktionen.

Phenanthren und Anthracen.

Wie schon aus der Tabelle auf Seite 21 ersichtlich, nahm der Gehalt an Pikratkohlenwasserstoffen in den ersten

Fraktionen ständig ab, es erreichte die relative Menge an solchen Kohlenwasserstoffen in Fraktion 155—160° ein Minimum: 100 gr Oel entsprachen 4 gr umkrystallisiertem Pikrat. Fraktion 160—165° lieferte den ersten festen Pikratkohlenwasserstoff. 160° bildete also eine ziemlich scharfe Grenze zwischen flüssigen Polymethylnaphtalinen einerseits und Phenanthren und Anthracen andererseits. Ich nahm schon früher Gelegenheit, darauf hinzuweisen, dass die festen Kohlenwasserstoffe, die durch starke Winterkälte aus den Fraktionen der III. Destillation — der ersten mit den Intervallen von 5° — ausgeschieden wurden, sich qualitativ mit den Kohlenwasserstoffen identisch erwiesen, die aus den Pikraten von 160° ab mit Ammoniak isoliert wurden. Es handelte sich in allen Fraktionen um Gemische von Phenanthren und Anthracen. Quantitativ unterscheiden sich beide Reihen dadurch, dass die erstere reicher an Anthracen ist, während die letztere sich vornehmlich aus Phenanthren zusammengesetzt. Folgende Tabelle bringt die Mengen der erwähnten, durch Ausfrieren erzielten festen Ausscheidungen, ihre Schmelzpunkte nach dem Trocknen auf Tonplatten, sowie schliesslich die Schmelzpunkte der aus Alkohol umkrystallisierten Substanzen.

Tabelle der festen Ausscheidungen von 165° ab (Reihe I).

Siedepunkt	Menge in Grammen	Schmelzpkt. (a)	Schmelzpkt. nach Umkryst. (b)
165—170°	8	111—137°	206°
170—175°	25	111—137°	206°
175—180°	20	107—135°	208°
180—185°	16	120—153°	208°
185—190°	34	120—148°	200°
190—195°	2	150—176°	206°
195—200°	4	155—185°	206°

Bei den Schmelzpunkten unter a ist angegeben die Temperatur des beginnenden und die Temperatur des vollständigen Schmelzens. Man sieht, dass jede der

Fraktionen offenbar ziemlich viel Phenanthren enthält, welches den Schmelzpunkt herunterdrückt und ihn unscharf macht. Beim Umkrystallisieren blieb das Phenanthren ganz in Lösung, während fast reines Anthracen[1]) schon nach diesem einmaligen Umkrystallisieren sich ausschied. In der untenstehenden Tabelle sind die betreffenden Daten für die Pikratkohlenwasserstoffe angeführt und dabei im Interesse des Zusammenhanges die Angaben für die Mengen umkrystallisierten Pikrates und für den relativen Betrag der Pikratkohlenwasserstoffe (Gramm Pikrat pro 100 gr Ausgangsöl) aus Tabelle auf Seite 21 wiederholt.

Tabelle der Kohlenwasserstoffe von 160° ab isoliert aus ihren Pikraten (Reihe II).

Siedepunkt	Menge umkryst. Pikrat gr	Menge umkryst. Pikrat pro 100gr Oel gr	Schmelzpkt. d. umkryst. Pikrats	Dasselbe nochmals aus Alkohol umkryst.	Schmelzpkt. der aus Pikrat isolierten Kohlenwasserstoffe
160—165°	74	16	116°	129°	84—89°
165—170°	134	22	122°	136°	87°
170—175°	160	29	130°	140°	94°
175—180°	219	47	122°	141°	94°
180—185°	251	47	120°	130°	94°
185—190°	240	40	108°	122°	87—120°
190—195°	169	42	99—119°	117—127°	87 - 120°
195—200°	195	41	115—120°	127—137°	90—120°

Die Schmelzpunkte der Pikrate und der freien Kohlenwasserstoffe weisen darauf hin, dass in der Hauptsache Phenanthren vorhanden ist. Auschütz gibt in seinem schon zitierten Buch den Siedepunkt des Phenanthrens unter 12 mm Druck zu 178,2—178,8° an. Tatsächlich wurde in Fraktion 170—175° und 175—180° wie aus dem Schmelzpunkt des reinen Pikrats hervorgeht, ziemlich reines Phenanthren erzielt. Reines Phenanthrenpikrat schmilzt nämlich bei 145° (corrigiert; Graebe[1]). Die Fraktion 170—175° unterschied

[1]) Ann. 167, 138; Schmelzpunkt des Phenanthrens 99°.

sich vor allen anderen durch rein goldgelbe Farbe des Pikrates, die bekanntlich dem Phenanthrenpikrat zukommt. Die erste der hier in Betracht kommenden Fraktionen wurde auf Fluoren untersucht. (Siedepunkt 151—151,6° bei 12 mm Druck, Anschütz). Es musste, wenn in den festen Kohlenwasserstoffen vorhanden, in dieser ersten Fraktion besonders reichlich enthalten sein; es konnte jedoch nicht nachgewiesen werden. Nachdem auch in den vorhergegangenen Fraktionen, die noch flüssige Polymethylnaphtaline darstellten, Fluoren durch Ausfrieren nicht gewonnen werden konnte, dürfte bewiesen sein, dass es höchstens in ganz geringen Mengen anwesend sein kann und so in den mir zur Verfügung stehenden Quantitäten nicht mehr nachweisbar war.

Von Interesse musste es sein, Aufschlüsse über das Verhältnis von Anthracen zu Phenanthren zu bekommen. Dass die einzelnen Bestandteile der Reihe I reich an Anthracen sind, geht daraus hervor, dass schon nach einmaligem Umkrystallisieren fast reines Anthracen resultierte. (Schmelzpunkte 206—208° gegenüber 216,5 des reinen Körpers[1]). Andererseits wurde aus den entsprechenden Pikratkohlenwasserstoffen nach einmaligem Umkrystallisieren

Siedepunkte b. 12 mm Druck	Reihe I, Kohlenwasserstoffe ausgeschieden aus den Fraktionen der III. Destillation durch Kälte			Reihe II, Kohlenwasserstoffe isoliert aus den Pikraten (Frakt. 165–200°)		
	Angewendet gr	Erhalten aschefreies Anthrachinon gr	Entspricht % Anthracen	Angewendet gr	Erhalten aschefreies Anthrachinon gr	Entspricht % Anthracen
165°-170°	0.984	0 285	24,9%	1.058	0.032	2.6%
170°-175°	0,994	0.245	21.2 %	1.053	0.012	1.0%
175°-180°	1 024	0 245	20 6%	1.168	0.016	1.1%
180°-185°	1.019	0.371	31.4%	0.979	0.062	5.5%
185°-190°				0.952	0.053	4.8%
190°-195°	1.096	0.418	32 8%	1.003	0.109	9.4%

[1]) Ber. 23. 2245, Reissert; vergl. auch Graebe. Ann. 247. 264 Fussnote.

reines Phenanthren (Schm.-P. 100°, Pikrat 143°) erzielt. Eine genauere Bestätigung fanden diese Versuche durch eine Reihe von Anthracenbestimmungen nach Luck. Gegen die Luck'sche Methode wurden verschiedene Einwände gemacht und die Methode mehrmals modifiziert. Um übereinstimmende Resultate zu erhalten wurde daher genau nach den Vorschriften der „Höchster Probe“ [1]) gearbeitet.

Es geht aus diesen Analysen hervor, dass der Gehalt der Pikratkohlenwasserstoffe an Anthracen ein sehr geringer ist, hochprozentiger erwiesen sich die gleich siedenden festen Ausscheidungen aus den Oelen der dritten Vakuumdestillation. Es überrascht dieses Resultat keineswegs. Wenn Anthracen sich in der Kälte reichlicher ausschied als Phenanthren, so entspricht dies eben seiner geringeren Löslichkeit in den Oelen, wie überhaupt in anderen Lösungsmitteln. Bechi [2]) fand z. B. folgende Löslichkeitsverhältnisse für die beiden Kohlenwasserstoffe.

	Phenanthren	Anthracen
100 Teile absol. Alkohol lösen bei 16°	2.62 Teile	0.076 Teile
„ Siedehitze	10.08 „	0.83 „
100 Teile Toluol	33.02 „	0.92 „
lösen bei 16,5°	in jedem Verhältnis	12.94 „
„ Siedehitze	löslich	

Es geht ferner aus den Zahlen der vorigen Seite hervor, dass es auf dem angegebenen Weg sehr leicht ist, ein reines Phenanthren aus den Oelgasteerfraktionen der entsprechenden Siedepunkte zu bekommen. Man hat zunächst durch Ausfrieren ein Produkt von etwa 30% Anthracengehalt auszuscheiden. Die Filtrate, mit Pikrinsäure gefällt, ergeben durch Zersetzung des Pikrates ein ungefähr 90% Phenanthren, das schon nach einmaligem Umkrystallisieren aus 96% Alkohol Phenanthren vom Schmelzpunkt 100°

[1]) Schultz Chemie des Steinkohlenteers I. Seite 46 (III. Aufl.) Beilstein II. 258 (III. Aufl.) vergl. auch Lunge Steinkohlenteer IV. Aufl. Seite 463, ferner Bassett, Chem. News 79. 157 C. Bl. 1899 I. 1049.

[2]) Ber. 12. 1978.

liefert. Auch gestatten die auf vorhergehender Seite anangegebenen Zahlen eine annähernde Schätzung des Gehaltes von Phenanthren und Anthracen.

Aus Tabelle auf Seite 21 ergibt sich, dass die Fraktionen von 165—200° durchschnittlich 38 g umkrystallisiertes Pikrat enthalten. (auf 100 g Oel) Da sowohl Phenanthren als auch Anthracenpikrat auf 407 g Pikrat 178 g Kohlenwasserstoff enthalten, entsprechen diesen 38 g Pikrat 17 g 90 % Phenanthren. An Oelen dieser Siedepunktsgrenzen wurden nach der IV. Destillation erhalten (wie ebenfalls aus der Tabelle hervorgeht) 4027 g, welche also 685 g 90 % Phenanthren = 616 g Reinphenanthren liefern. Es kämen hiezu die Destillationsverluste und die Verluste, bei den Umkrystallisationen. Endlich sind auch noch die festen Ausscheidungen phenanthrenhaltig, denn die Differenz vom durchschnittlichem Gehalt an Anthracen (26 % auf 100=74 %) ist auf Phenanthren zurückzuführen. Die Summe der festen Ausscheidungen (vergl. Seite 42) beträgt 109 g und in diesen sind nach dem vorausgegangenen rund 70 g Phenanthren enthalten. Die tatsächliche Ausbeute an Phenanthren beträgt also 616+70 = 686 gr

Bezogen auf die verarbeitete Menge Teer macht das 1,5 % aus. Der wirkliche Gehalt ist meines Erachtens ungefähr auf 2 % zu veranschlagen.

Wesentlich geringer stellt sich der Anthracengehalt. Jene 109 g Rohanthracen ergaben wie gesagt 26 % mittleren Anthracenwert, enthielten demnach 28 g Reinanthracen. Auf Seite 16 war erwähnt, dass eine Ausscheidung aus Fraktion 180—200° (nach der ersten Fraktonierung im Vakuum) 64 % Anthracen enthielt. (36 g 64 % Anthracen = 23 g Anthracen.) In Summe war also enthalten 28 und 23 = 51 g. Bezogen auf die Gesamtmenge Teer ca. 44 kg beläuft sich die Anthracenausbeute auf 0,1 %. Ob dieses Verhältnis von Anthracen zu Phenanthren das normale in dem Teer der untersuchten Gattung ist, kann ich nicht feststellen; es müsste bekannt sein, ob der uns zur Verfügung gestellte Teer das Produkt des normalen Betriebes ist. Grössere Anthracenmengen in den Fraktionen, welche den unter-

suchten nach oben angrenzen, sind ausgeschlossen, nachdem ich die Fraktionen bis 220° (12 mm) berücksichtigte und daraus alles bis 200° übergehende rektificierte Auch Würth fand in Fraktion 190—200° (bei 12 mm Druck) das ganze anwesende Anthracen angereichert[1]).

Uebrigens deckt sich dieses Resultat mit einer Angabe von Dworkowitsch[2]), der bei der Vergasung von russischem Petroleum einen Teer als Nebenprodukt erhielt, welcher 0,14 % Anthracengehalt aufwies.

[1]) Seite 75.
[2]) Lunge-Köhler loc. cit. Seite 128, Scheithauer loc. cit. 318.

Nichtpikratöle.

Nach Fällung und Filtration der Pikrate erhält man dunkel gefärbte, kaum mehr durchsichtige Oele. Entsprechend der früher beschriebenen Arbeitsmethode zur Gewinnung der Pikrate sind die Filtrate von diesen Pikratfällungen noch alkohol- und pikrinsäurehaltig. Es gelang bei keiner Fraktion durch Waschen mit Alkalien helles Oel zu erzielen. Zur Reinigung wurden daher diese Nichtpikratöle mit dem gleichen Gewicht koncentrierter Schwefelsäure mittels eines Witt'schen Rührers vermischt, nach der Einwirkung Oel und Säure getrennt und ersteres mit Wasser und Lauge gewaschen, wobei schliesslich fast farblose Produkte erzielt wurden. Da die Einwirkung der Schwefelsäure ziemlich lebhaft vor sich ging, wurde unter gleichzeitiger Kühlung gearbeitet und die Säure tropfenweise zugefügt. Das Reaktionsprodukt hatte starken Geruch nach schwefliger Säure, es war also teilweise eine Oxydation der Oele eingetreten. Das nachfolgende Waschen der Oele gestaltete sich insoferne sehr misslich, als beim Schütteln mit Lauge Emulsionen sich bildeten, die sich auch nach tagelangem Stehen nur sehr unvollkommen abschieden. Es gelang erst dann rationell zu waschen, als die zu waschenden Oele mit Aether verdünnt wurden. Die nach Verdampfen des Aethers zurückgebliebenen Fraktionen wurden in dem früher beschriebenen Apparate nochmals im Vakuum destilliert, und zwar von 5 zu 5°. Der Wert dieser letzteren Rektifikation dürfte ein zweifelhafter sein, nachdem sich herausstellte, dass neuerdings bei der Destillation eine verhältnismässig grosse Menge ungesättigter Verbindungen abgespalten wurden. Die Oele,

die doch nach der vorausgegangenen Behandlung mit koncentrierter Schwefelsäure frei sein mussten von ungesättigten Verbindungen, reagierten nach dieser Destillation wieder mit koncentrierter Schwefelsäure. Nachdem beabsichtigt war, von jeder der erhaltenen Fraktionen Elementaranalysen zu machen, mussten also alle Destillate einer Nachbehandlung mit dieser Säure unterworfen werden. Sie wurden im Scheidetrichter mit Schwefelsäure geschüttelt und zwar zunächst mit koncentrierter Schwefelsäure, sodann mit einer rauchenden Säure von 6 % Anhydridgehalt und schliesslich mit einer solchen von 9 % Anhydridgehalt. Auch hier störten namentlich beim Waschen die Bildungen von Emulsionen sehr; es konnte in diesem Falle nicht mit Aether verdünnt werden, da ja die Oele zur Analyse verwendet werden sollten. Die Oele wurden nach dem Waschen mit Chlorcalcium getrocknet und von diesem abfiltriert. Trotzdem bei dem Waschen immer gleich verfahren wurde, gelang es anscheinend nicht, in den einzelnen Destillaten gleichwertige Produkte zu bekommen. Wie nämlich aus der Tabelle (Seite 51) hervorgeht, stimmen wohl die Parallel-Analysen jeder Fraktion unter sich innerhalb erlaubter Grenzen überein, es zeigen sich jedoch oft von Fraktion zu Fraktion sprunghafte Aenderungen in der Zusammensetzung. Die Oele dürften wohl sämtlich einen geringen Sauerstoffgehalt aufweisen, da die Summe von 100 % zumeist nicht erreicht wird. Es steht damit die beobachtete Bildung schwefliger Säure bei Behandlung mit Schwefelsäure in Einklang. Nach Art der Entstehung und entsprechend dem Siedepunkt, der wie ja der Siedepunkt aller untersuchten Fraktionen bei gewöhnlichem Druck etwa zwischen 260—380° liegt, dürften diese Analsenöle etwa den Spindelölen entsprechen, die aus russischen Erdölen dargestellt werden. Die Dichte derselben ist 0,850—0,900 [1]; Ausgangsmaterial für diese Art von Schmierölen sind bekanntlich die Rückstände der Destillationen, die nach dem Abtreiben von Benzin und Leuchtpetroleum verbleiben. Diese Rückstände werden mit überhitztem Wasserdampf

[1]) Holde, Untersuchung der Schmiermittel, Berlin 1897, Seite 58.

oft unter Mitwirkung eines partiellen Vakuums, fraktioniert. Nach Aisinmann[1]) hält man die Temperatur des überhitzten Wasserdampfes bei den Spindelölen auf 180°, bei den sich anschliessenden schweren Maschinenölen auf 200°, um schliesslich am Schluss der Destillation bei einer Temperatur von 250° die Cylinderöle zu gewinnen. Jede der in der Technik erzielten Fraktionen wird hierauf mit koncentrierter Schwefelsäure unter gleichzeitigem Einblasen von Luft raffiniert, wobei störende Gerüche und Harzbestandteile entfernt und helle Farben erzielt werden sollen. Wie also schon erwähnt, entspricht die für die Isolierung der Nichtpikratöle von mir verfolgte Behandlungsweise dem in der Technik üblichen Verfahren. Zur Bestätigung des eben Dargelegten mögen zunächst die Tabellen der Analysenresultate und im Anschluss hieran jene der der Dichten folgen. Um Vergleiche anstellen zu können, werden die Werte für die Dichte der Oele, aus welchem die Pikrate gefällt werden, der Ausgangsöle also, wiederholt (Reihe I). Reihe II entspricht den mit koncentrierter Schwefelsäure behandelten und einer nachfolgenden Rektifikation von 5 zu 5° unterworfenen Filtraten von den Pikratfällungen. In Reihe III endlich sind die Dichten der Analysenöle angeführt. Sie resultieren wie bereits erwähnt aus den Oelen der Reihe II durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure.

---

[1]) Holde Seite 38 u. 39; Aisinmann Taschenbuch für die Mineralölindustrie.

Siedepunkt unter 12 mm Druck	Angewandte Substanz gr	Erhalten: Wasser gr	Erhalten: Kohlensäure gr	Entsprechend Procenten: Wasserstoff	Entsprechend Procenten: Kohlenstoff	Mittelwert: Wasserstoff	Mittelwert: Kohlenstoff	Summe der Mittelwerte
135—140°	0,1545	0,1937	0,4860	14,05	85,79			
	0,1667	0,2054	0,5255	13,84	85,97	13,95	85,88	99,83
140—145°	0,1638	0,2046	0,5171	14,00	86,10			
	0,1587	0,1987	0,5008	14,03	86,06	14,01	86,08	100,09
145—150°	0,1855	0,2284	0,5832	13,80	85,75			
	0,1895	0,2353	0,5956	13,92	85,72	13,86	85,73	99,59
150—155°	0,1916	0,2319	0,6070	13,52	86,40			
	0,1665	0,2009	0,5272	13,53	86,36	13,52	86,38	99,90
155—160°	0,1880	0,2260	0,5968	13,48	86,58			
	0,1760	0,2136	0,5582	13,60	86,50	13,54	86,54	100,08
160—165°	0,1682	0,2053	0,5300	13,68	85,94			
	0,1670	0,2051	0,5266	13,77	86,00	13,72	85,97	99,69
165—170°	0,1536	0,1884	0,4852	13,75	86,15			
	0,1621	0,1963	0,5116	13,58	86,08	13,66	86,12	99,78
170—175°	0,1650	0,1985	0,5203	13,49	86,00			
	0,1703	0,2082	0,5374	13,70	86,06	13,60	86,03	99,63
175—180°	0,1688	0,2056	0,5345	13,65	86,36			
	0,1740	0,2081	0,5501	13,42	86,22	13,54	86,29	99,83
180—185°	0,1668	0,2020	0,5268	13,58	86,14			
	0,1736	0,2096	0,5479	13,54	86,08	13,56	86,11	99,67
185—190°	0,1678	0,2041	0,5291	13,63	86,00			
	0,1683	0,2036	0,5318	13,56	86,18			
	0,1759	0,2115	0,5557	13,48	86,16	13,56	86,11	99,67
190—195°	0,1971	0,2414	—	13,73	—			
	0,1858	0,2264	—	13,65	—	13,69	—	—
195—200°	0,1696	0,2078	0,5367	13,73	86,30			
	0,1935	0,2354	0,6119	13,64	86,24	13,69	86,27	99,96

(Sauerstoff = 16,00; Kohlenstoff 12,00; Wasserstoff 1,01.)

Siedepunkt 12 mm Druck	I	II	III
130—135°	0,921	0,869	
135—140°	—	0,867	0,841
140—145°	0,924	0,864	0,841
145—150°	0,924	0,878	0,842
150—155°	0,920	0,885	0,856
155—160°	0,921	0,873	0,850
160—165°	0,917	0,870	0,849
165—170°	0,927	0,876	0,852
170—175°	0,929	0,879	0,857
175—180°	0,934	0,880	0,860
180—185°	0,937	0,881	0,862
185—190°	0,949	0,893	0,864
190—195°	0,952	0,907	0,860
195—200°	0,953	0,900	0,864

Die Dichten sind eingezeichnet in das Diagramm auf Seite 22. (Reihe II entspr. Kurve b, Reihe III Kurve a).

Zu den Resultaten der Elementaranalysen darf ich erwähnen, dass ähnliche Oele bereits mehrfach analysiert wurden.

Krämer und Spilker[1]) fanden in einem Nobel'schen Bakunin von der Dichte 0,905, also einem Spindelöl, 86,36 % und 86,84 % Kohlenstoff und 11,88 % bezw. 12,04 % Wasserstoff, im Mittel 86,60 % C, 11,96 % H, Summe 98,56 %.

Engler und Jezioranski[2]) fanden in einer Bakuölfraktion von über 200° Siedepunkt 86,97 % C, 12,76 % H, 0,27 % O, letzteren aus der Differenz berechnet. Dieselben Autoren finden im Bakuöl selbst 86,23 bezw. 86,20 % C und 13,48 bezw. 13,49 % H, dementsprechend 0,30 % O. Andere Analytiker des Bakuöls sind Gintl, Gulischum-

[1]) Ber. 24. 2791.
[2]) Ber. 28. 2503.

baroff, Markownikow und Oglobin [1]). Gintl [2]) fand 85,3 % C und 11,6 % H, 3,1 % O. Gulischumbaroff [3]) 86,0 % C, 13,0 % H, 1,0 % O.

Markownikow und Oglobin [4]) untersuchten ein Produkt des Benkendorff'schen Brunnens (Baku) und fanden:

C 86,65, 87,01, 86,89 % Mittel 86,85
H 13,35, 13,22, 13,18 % „ 13,25

Die von mir ausgeführten Analysen wurden sämtlich nach Dennstedt'scher Methode ausgeführt, anfangs allerdings mit schlechtem Erfolg, denn es traten, auch als anscheinend vorsichtig die Flamme der Substanz genähert wurde, äusserst heftige Explosionen ein, also durchaus nicht gefahrlose Verpuffungen, wie sie Dennstett erwähnt [5]). Es sollen diese Explosionen nach ihm zurückzuführen sein auf einen momentan starken Sauerstoffverbrauch im vordern Teil des Rohres, so dass explosible Gemenge entstehen, welche im hintern Teile, wo noch Sauerstoffüberschuss herrscht, zur Explosion kommen. Nachdem ich bei mehreren missglückten Verbrennungen zudem bemerkte, dass trotz eines gleichmässig raschen Sauerstoffstromes sich in der Nähe des vorderen Kautschukstopfens Condensate des Analysenöls gebildet hatten, also Dämpfe dem Sauerstoffstrom entgegengewandert waren, brachte ich eine Veränderung an. Es hätte nahe gelegen, den Sauerstrom rascher gehen zu lassen, es mussten sich aber dadurch die Fehlerquellen vergrössern, andererseits wäre ein solches Verfahren wegen des nutzlos vergeudeten Sauerstoffes unökonomisch, was sicher ins Gewicht fällt, wenn eine grosse Anzahl von Analysen zu machen ist. Ich wählte eine engere Verbrennungsröhre, was eine Vergrösserung der Sauerstoffgeschwindigkeit bedingen musste, verlängerte gleichzeitig die Röhre, so dass ich genügend Abstand fand, um, ohne

[1]) Höfer „Das Erdöl", aus Bolley, Handbuch der chem. Technologie S. 37 u. 38.

[2]) Kick-Gintl, Techn. Wörterbuch 6. 617.

[3]) C. Cl. 1880. 633.

[4]) C. Bl. 1881. 609.

[5]) Vergl. hiezu Charitschkoff, Internationaler Kongress f. angew. Chemie Berlin 1903, Referat Chem. Zeit. 1903. 585.

die Substanz vorerst zu alterieren, mit voller Flammengrösse beginnen zu können. Sollten also wirklich wieder Dämpfe dem Sauerstoffstrom entgegenwandern, so könnten sie unmöglich über diese heisse Stelle des Rohres kommen, ohne hier zu verbrennen. Da wie gesagt die Flamme so weit von der Substanz entfernt wurde, dass anfänglich eine Einwirkung nicht stattfinden konnte, wurde die Zersetzung eingeleitet durch die von den Asbestdächern, resp. Kacheln reflektierte Hitze und die Flamme allmählich der Substanz genähert. Ich fand also Gelegenheit, die Dennstedt'sche Vorschrift, welche verlangt, sich mit grösster Flamme der Substanz zu nähern und nicht etwa, was im Effekt dasselbe scheinen möchte, in der Nähe der Substanz mit kleiner Flamme zu beginnen, und diese allmählich zu vergrössern, für durchaus berechtigt zu erklären. Nachdem die anfänglich gemachten Fehler erkannt waren, gelang es, die ganze Serie der Analysen ohne Unterbrechung mit demselben Rohr durchzuführen. Bei meinen an früherer Stelle mitgeteilten Analysen des Acenaphtens und Dimethylnaphtalins stiess ich nicht auf ähnliche Schwierigkeiten, wie es bei diesen Oelen der Fall war. Krämer und Böttcher[1])

Reihe	Namen des Kohlenwasserstoffes	Formel	Procente C = 12,00 H = 1,01		Dichte (beim Schmelzpkt.)	Siedepunkt b. 15 mm Quecks.-Dr.
			Wasserstoff	Kohlenstoff		
$C_n H_{2n+2}$	n Hexadekan	$C_{16} H_{34}$	15.16	84.84	0.7754 (18°)	157°
	n Oktadekan	$C_{18} H_{38}$	15.09	84.90	0.7768 (28°)	181°
	n Nonadekan	$C_{19} H_{40}$	15.05	84.95	0.7774 (32°)	193°
	n Eikosan	$C_{20} H_{42}$	15.01	84.99	0.7779 (36°)	205°
	n Heneikosan	$C_{21} H_{44}$	14.98	85 02	0.7783(40.4°)	215°
	n Dokosan	$C_{22} H_{46}$	14.98	85.02	0.778	224,5°
$C_n H_{2n}$	n Tetradekylen	$C_{14} H_{28}$	14.41	85.59	0.7745 (15°)	127°
	n Oktadekylen	$C_{18} H_{36}$			0.7910	179°
$C_n H_{2n-2}$	Tetradekyliden	$C_{14} H_{26}$	13.54	86.46	0.8000 (15°)	134°
	Cetylen	$C_{16} H_{30}$	13.63	86.37	0.8039 (20°)	160°
	Oktadekyliden	$C_{18} H_{34}$	13.70	86.30	0.8016 (30°)	184°

[1]) Ber. 20. 595.

analysierten ähnliche Produkte nach der Kupferoxydmethode mit schlechtem Erfolg, bis sie durch Baeyer darauf aufmerksam gemacht wurden, dass ihre Analysensubstanzen möglicherweise Acethylen abspalten, welches unbehelligt die Kupferoxydmasse durchstreicht. Ob auch in meinem Falle eine, etwa spontan erfolgende, Abspaltung die Explosionen verursachte, entzieht sich meiner Beurteilung [1]).

Um von der angewandten Methode der Verbrennungen überzugehen zu den Resultaten, darf ich wohl zunächst auf das Kohlenstoff-Wasserstoffverhältnis zu sprechen kommen, wie es in Verbindungen, die in Betracht gezogen werden können, besteht. Glieder der Olefin und Acethylenreihe können nicht zugegen sein, da ja die Oele mit Schwefelsäure behandelt wurden. Die in der Tabelle [2]) angeführten 5 Vertreter dieser Reihen wurden wegen des Kohlenstoffgehaltes und der Dichte zum Vergleich herangezogen.

Der Kohlenstoffgehalt in den untersuchten Oelen wurde in allen Fällen höher gefunden als er den Naphtenen ($C_n H_{2n}$; $C = 85{,}59\,\%$) entspricht. Dass aber trotzdem die vorhandenen Kohlenwasserstoffe den Naphtenen näher stehen müssen, ergibt die Dichte (0,84—0,86); direkte Vergleiche mit isolierten Naphtenen lassen sich nicht anstellen, da solche, den gegebenen Siedepunktsgrenzen entsprechende, nicht bekannt sind. Auf ein Steigen des Kohlenstoffgehaltes in Erdölfraktionen über 250° machten Engler und Jezioransky [3]) aufmerksam. Sie fanden, dass in den höheren Fraktionen von 250° ab, die Erdöle sich nicht in dem Verhältnis unterscheiden, wie es bei den niederen Fraktionen der Fall ist; es findet also in der Zusammensetzung eine Annäherung statt. Ausserdem konnten sie die eben erwähnte Zunahme des Kohlenstoffgehaltes mit steigendem Siedepunkt konstatieren.

Der Geruch der „Nichpikratöle“ erinnerte bei den niedriger siedenden Anteilen vor dem Waschen mit rauchender Schwefelsäure an Diphenyl und seine Homologen.

---

[1]) Vergl. Dennstedt über Petroleumverbrennungen. Chem. Zeit. 1904 (28), 35—36.

[2]) Zusammengestellt nach Beilstein's Handbuch.

[3]) Ber. 28. 2500.

Es gelang jedoch nicht, durch Oxydation Produkte solcher Diphenylhomologen zu bekommen. Immerhin ist ihr Vorkommen in Teeren sehr wahrscheinlich, nach dem verschiedene pyrogene Synthesen bekannt sind; so bildet sich p—Phenyltolyl vom Siedepunkt 263—267° beim Durchleiten von Benzol und Toluol durch glühende Röhren[1]). Nach erfolgter Behandlung mit rauchender Schwefelsäure verschwand in diesen Anfangsfraktionen der Diphenylgeruch; auf Filtrierpapier hinterliessen diese Oele (die niedrigst siedenden Analysenöle also) einen an Kampfer erinnernden Geruch.

An früherer Stelle wurde bereits betont, dass diese Nichtpikratöle in allen untersuchten Fraktionen den grösseren Anteil bilden. In Fraktion 130—135° betrug die Ausbeute an Nichtpikratölen 54 %, in Fraktion 155—160° 80 %; in Fraktion 195—200° 55 %.

Fraktion 130—135° enthielt das Maximum an Pikratkohlenwasserstoffen, Fraktion 155—160° das Minimum. Schätzungsweise beträgt also der durchschnittliche Gehalt an Nichtpikratöl in den untersuchten Fraktionen $^2/_3$ bis $^3/_4$ der ganzen Menge.

[1]) Th. Carnelley C. Bl. 1881. 150 (Journ. of ch. Soc. 37. 701—20).

Zusammenfassung.

Die untersuchten Fraktionen des Teers, deren Siedepunkte bei 12 mm Quecksilber zwischen 130 und 200° lagen, wurden getrennt in aromatische, Pikrate bildende Kohlenwasserstoffe und in Petroleumkohlenwasserstoffe — Nichtpikratöle.

An aromatischen Kohlenwasserstoffen wurden sicher nachgewiesen:

Dimetylnaphtaline	Ausbeute	1 %	des Rohteeres
Acenaphten	„	0,05 %	„ „
Phenanthren	„	1,5 %	„ „
Anthracen	„	0,1 %	„ „

Während bezüglich der Ausbeute an Anthracen auf eine bestätigende Angabe Dworkowitsch' (siehe Seite 48) hingewiesen werden konnte, existiert eine solche für Phenanthren nicht, noch war ein Hinweis auf das numerische Uebergewicht desselben gegenüber Anthracen (Verhältnis 15:1) zu finden.

Die Ausbeute an Nicktpikratölen betrug in den einzelnen Fraktionen 2/3—3/4 des Ganzen. Ihr chemischer Charakter, die Resultate der Elementaranalysen sowie die Dichten liessen sie als den Naphtenen sehr nahestehend erkennen, indem die Dichten grösser waren, als jene von aliphatischen Kohlenwasserstoffen gleicher Siedepunkte und gleicher Kohlenstoffgehalte. Sie entsprechen in den erwähnten Eigenschaften den Spindelölen russischer Herkunft.